LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XLII - VOLUME XLII - 1912

PARTE PRIMA

ROMA

PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XLII

PARTE PRIMA

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 17 febbraio 1912)

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 20 marzo 1912).

FASCICOLO III.

(Pubblicato il 2 aprile 1912).

FASCICOLO IV.

(Pubblicato il 30 aprile 1911).

FASCICOLO V.

(Pubblicato il 30 maggio 1912).

FASCICOLO VI.

(Pubblicato il 6 luglio 1912).

// GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sintesi di un chetone del Cineolo.

Nota di GUIDO CUSMANO e ARRIGO LINARI.

(Giunta il 10 luglio 1911).

L'olio di Semen cynae — cineolo, cajeputolo o eucalyptolo — descritto fin dal 1819 da Trommsdorff, è stato, poi, più volte oggetto delle ricerche dei chimici, Voelkel [1] nel 1853 ne dette la formola grezza $C_{24}H_{10}O_{2}$, osservò che mediante il gas cloridrico si rappigliava in una massa simile a canfora e mediante anidride fosforica si trasformava in cinene (dipentene). I suoi dati vennero confermati nel 1855 da Hirzel [2] il quale, inoltre, descrisse un composto del cineolo con l'iodio. Però, qualche anno dopo (1863), Kraut e Wahlforss [3] in base alle analisi, per la prima volta allora eseguite, dei composti del cineolo con gli idraoidi, o l'iodio, conclusero per una nuova formola $C^{10}H^{18}O$. Anche questa, dopo essere stata accettata (1872) da Gräbe [4], fu messa in dubbio (1874) da Faust e Hommeyer [5]; ma finalmente, dimostrata di nuovo (1884) da Hell, Ritter e Stürcke [6], è ora riconosciuta come la vera. Ai tre ultimi autori si deve anche l'ipotesi, secondo la quale l'ossigeno del cineolo avrebbe avuto la medesima funzione di quello dell'ossido d'etilene, ipotesi che rappresenta il primo tentativo di

(1) Ann. Chem. *38*, 110 a *87*, 312. Le prime analisi relative si trovano già nella tesi di laurea di Voelkel: *Disquisitiones quaedam chemicae:* p. III *De oleis aethereis quibusdam.* Gottingae 1841. Fu questa a Gottinga, l'ultima tesi di Laurea in Chimica scritta in latino.

(2) Zeitschr. f. Pharm. 1855; Jahresb. f. Chem. 1855, 655.

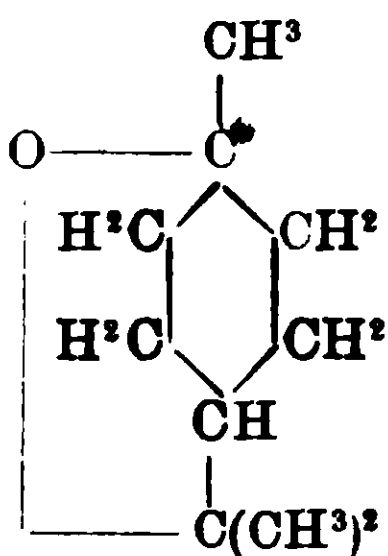
(3) An. Chem. *128*, 293.

(4) Berichte d. Deut. Ch. Gesell. *5*, 680.

(5) Id. id. *7*, 1427.

(6) Id. id. *17*, 1975.

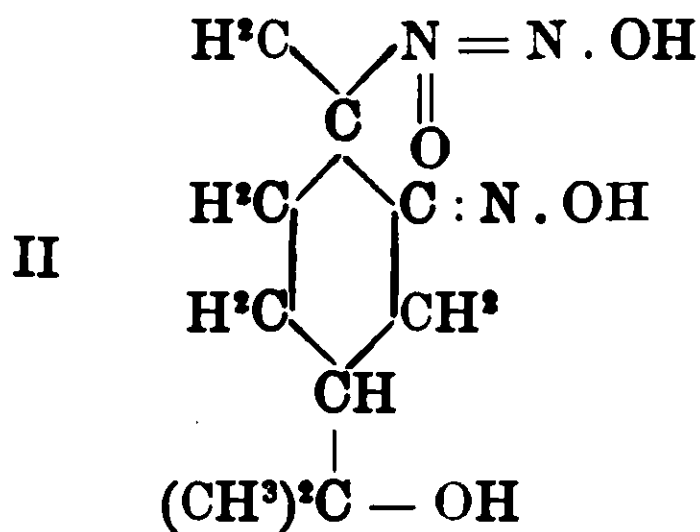
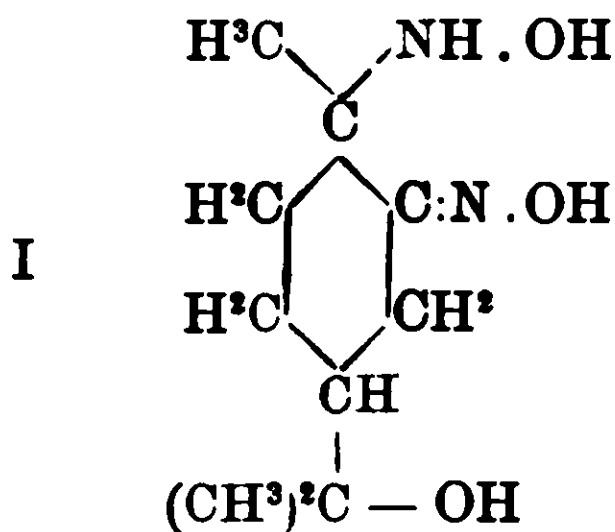
chiarire la costituzione del terpene. Tale problema fu affrontato da O. Wallach (1) nell'anno 1884. Egli, oltre a definire esaurientemente il carattere d'ossido del cineolo e descrivere l'acido cineolico, scopriva le relazioni con la cis-terpina e l'α-terpineolo e, in seguito a ciò poteva (2) finalmente nel 1895 fissare per il cineolo stesso la formola di costituzione:

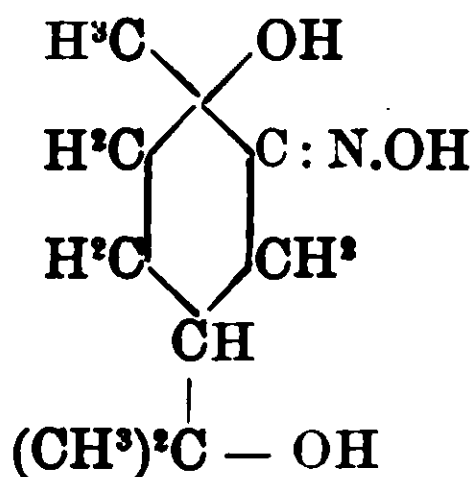
```
            CH³
            |
 O ———————— C
 |         / \
 |   H²C       CH²
 |     |       |
 |   H²C       CH²
 |         \ /
 |          CH
 |          |
 |————————— C(CH³)²
```

La proprietà, già rammentata, di questo terpene di addizionare acidi, sali, fenoli, ecc., fornendo prodotti solidi, fu ancora studiata da Baeyer e Villiger (3) e da Pickard e Kenyon (4) a contributo della chimica dei composti dell'ossigeno; e d'altra parte, venne utilmente applicata a separare e dosare il cineolo nelle numerose essenze in cui si è andato scoprendo.

Di tali composti d'addizione se ne sono, perciò, descritti molti: essi, anzi, rappresentano i soli derivati immediati del cineolo, che si conoscano finora. Nella presente nota si dirà di uno dei due chetoni prevedibili per esso, e il quale costituisce, anche, il primo composto di tale funzione descritto nella classe degli ossidi terpenici.

In continuazione di altro studio (5), facendo agire l'idrossilammina sul nitroso-cloruro dell'α-terpineolo si è preparata l'idrossilammina-ossima (I). Da questa, mediante l'acido nitroso, si è passati all'isononitrammin-ossima (II) e si sono, poi, particolarmente studiati i suoi prodotti di decomposizione.

(1) Liebig's Ann. *225*, 309.
(2) Id. *291*, 350.
(3) Berichte d. Deut Chem. Gesel. *35*, 1210 [1902].
(4) Journ. Chem. Soc. Lond. *91*, 896 [1907].
(5) Cusmano, Azione dell'idrossilammina sui nitrosocloruri e nitrosati, Gazz. ch. it. XL (I) 603 ; (II) 447, 525.

```
     H³C   NH.OH               H²C   N = N.OH
        \ /                       \ /   ||
         C                         C    O
        / \                       / \
    H²C    C:N.OH             H²C    C:N.OH
I    |     |             II    |     |
    H²C    CH²                H²C    CH²
      \   /                     \   /
        CH                        CH
        |                         |
  (CH³)²C — OH              (CH³)²C — OH
```

Riscaldata a 100° con acqua fornisce, fra altro, un'ossima $C^{10}H^{17}NO^2$; poichè, come è stato altra volta dimostrato [1], nelle condizioni indicate, il radicale isonitrammico viene di solito sostituito dall'ossidrile, è da ritenere che quest'ultima non sia il prodotto immediato della decomposizione, ma derivi dalla disidratazione della ossima di una chetoterpina

```
     H³C   OH
        \ /
    H²C    C:N.OH
     |     |
    H²C    CH²
      \   /
        CH
        |
  (CH³)²C — OH
```

formatasi in prima fase.

Qui è da notare che non si poteva giungere a tale composto direttamente dal nitrosocloruro del terpineolo, per azione degli ossidi idrati, perchè esso, invece, elimina acido cloridrico e si trasforma in ossi-di-idrocarvossima [2].

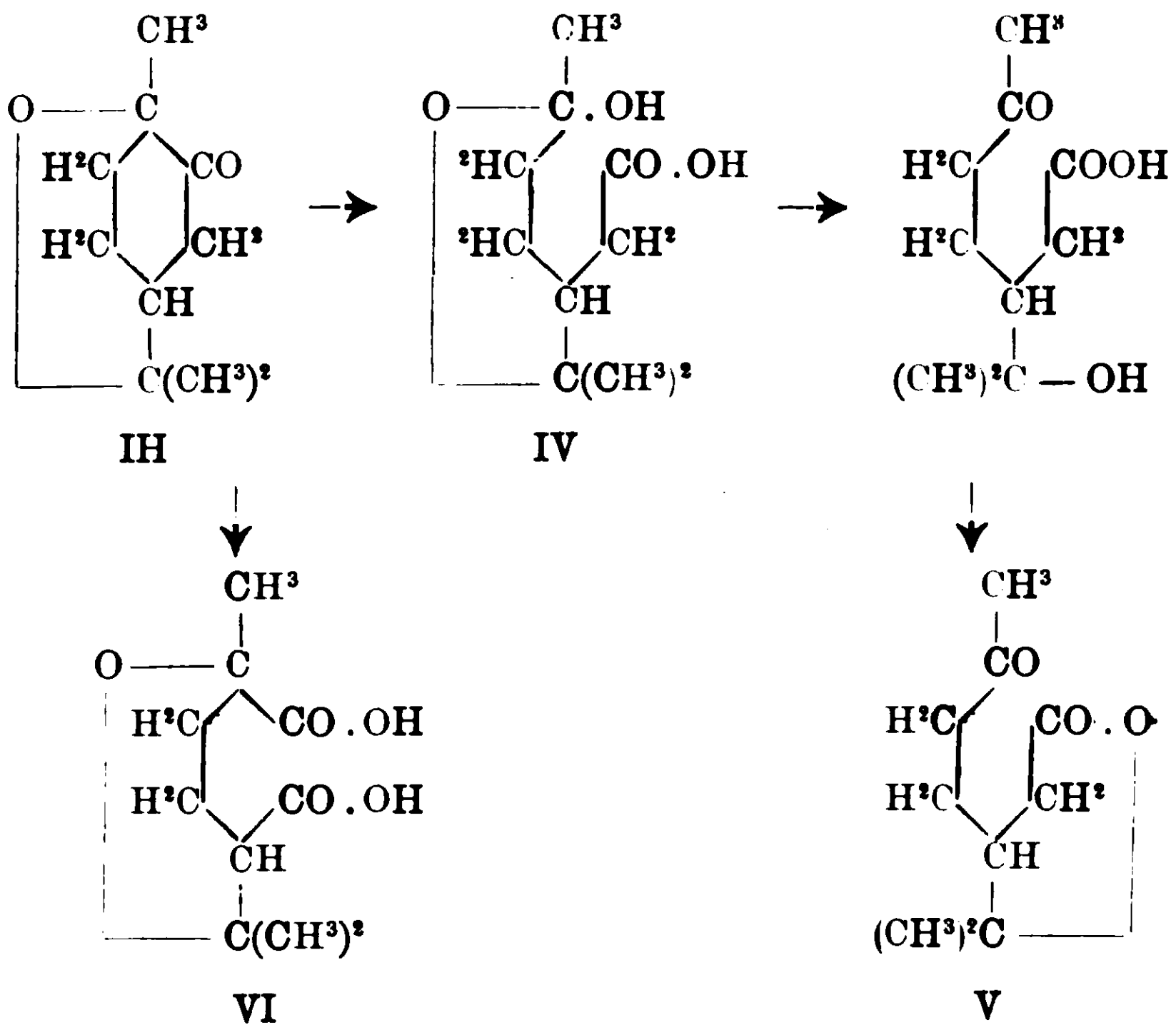
Dalla suddetta disidratazione, a seconda che avvenga per l'uno o per l'altro. o fra i due ossidrili, possono evidentemente nascere diverse ossime $C^{10}H^{17}O^2N$ [3]. Per indagare la costituzione di quella da noi isolata, si volle anzitutto passare al chetone relativo. A tale scopo, siccome l'ossima, trattata con gli acidi, non si idrolizza, ma si cambia in un lattame, o bisogna ossidarla o, meglio, prima tra-

[1] Cusmano, Rend. Acc. Linc. voi. XIX, serie 5ª, 1° sem., 747 [1910].

[2] O. Wallach. Liebig's Ann. *291*, 347.

[3] A. v. Baeyer (Ber. *31*, 3211) ha trovato che l'1-ossi-8-bromo-tetraidrocarvone, o l'ossi-carone, per azione dell'acido solforico diluito, danno, con rendimento assai piccolo, una chetoterpina, mentre per la maggior parte, si trasformano in un miscuglio oleoso. Questo, secondo noi, potrebbe essere costituito anche dal chetone del cineolo.

sformarla (semplicemente sciogliendola in nitrito d'etile) in un derivato pernitrosilieo e poi fare agire su questo ammoniaoa. Non si forma, come generalmente da altri composti simili, un'imide, ma subito il cbetone allo stato puro, in lamelle bianche lucenti, di leggero odore di cineolo. Esso resiste notevolmente al permanganato in soluzione alcalina: perciò non contiene un doppio legame. Tuttavia, sotto la prolungata azione del reattivo, si trasforma in due modi: l'uno che conduce al metil-chetone dell'acido omoterpenilico (V) e l'altro, all'acido cineolico (VI). Il composto che descriviamo, è quindi un chetone del cineolo, cui spetta la formola (III)

```
       CH3                      CH3                      CH3
        |                        |                        |
O ---- C                 O ---- C.OH                     CO
|  H2C/  \CO             |  2HC/   CO.OH           H2C/    COOH
|  H2C\  /CH2     ->     |  2HC\   /CH2      ->    H2C\    /CH2
|      CH                |      CH                     CH
|       |                |       |                      |
 ----- C(CH3)2            ----- C(CH3)2           (CH3)2C — OH
        IH                       IV
        |                                                |
        v                                                v
       CH3                                              CH3
        |                                                |
O ---- C                                                CO
|  H2C/  \CO.OH                                   H2C/    CO.O
|  H2C\  /CO.OH                                   H2C\    /CH2 |
|      CH                                             CH       |
|       |                                              |       |
 ----- C(CH3)2                                   (CH3)2C ------
        VI                                             V
```

Il composto IV non si è isolato; ed invero, rappresentando esso l'alcoolato di un chetone, dev'essere assai poco stabile. Sarà, invece, possibile ottenere i vari termini d'ossidazione tra il chetone e l'acido cineolico e a tale ricerca si ha intenzione di rivolgersi.

Orto-idrossilamina-ossima dell'α-terpineolo.

Tale composto si prepara in modo analogo alle altre idrossilamine-ossime α-β, da qualche tempo descritte da uno di noi [1].

[1] Cusmano l. c.

riscaldando, cioè. per alcune ore a b. m. quantità molecolari di nitroso-cloruro dell'α-terpineolo inattivo e di idrossilamina in soluzione di alcool metilico ed etere. Così tutto si scioglie; ma lasciando in riposo a freddo per alcune ore si ha un abbondante deposito bianco cristallino, il quale viene raccolto, filtrando, e lavato con acqua. Il filtrato dopo distillazione del solvente a b. m. lascia uno sciroppo che, a poco a poco si rapprende in una massa cristallina: anche questa si spreme alla tromba e si lava con acqua. Ambo le frazioni suddette si cristallizzano dall'acqua bollente e tutt'e due danno un medesimo prodotto fus. a 183° con dec. Le acque madri concentrate forniscono ancora una certa quantità di esso.

Calc. p. $C^{10}H^{20}O^{3}N^{2}$: C 55,48; H 9.33; trovato %: C 55.22; H 9,28.

Il prodotto si presenta in ciuffi di cristalli aghiformi bianchi; è solubile in circa 12 parti di acqua bollente, assai meno solubile in alcool, etere, ecc. Si scioglie negli idrati alcalini e negli acidi diluiti. Riduce a freddo il liquido di Fehling e il nitrato d'argento ammoniacale. In soluzione alcoolica si condensa facilmente con aldeide *p*-nitrobenzoica, dando un composto in piccoli cristalli giallognoli, p. f. 183°.

Orto-isonitrammin-ossima dell'α-terpineolo.

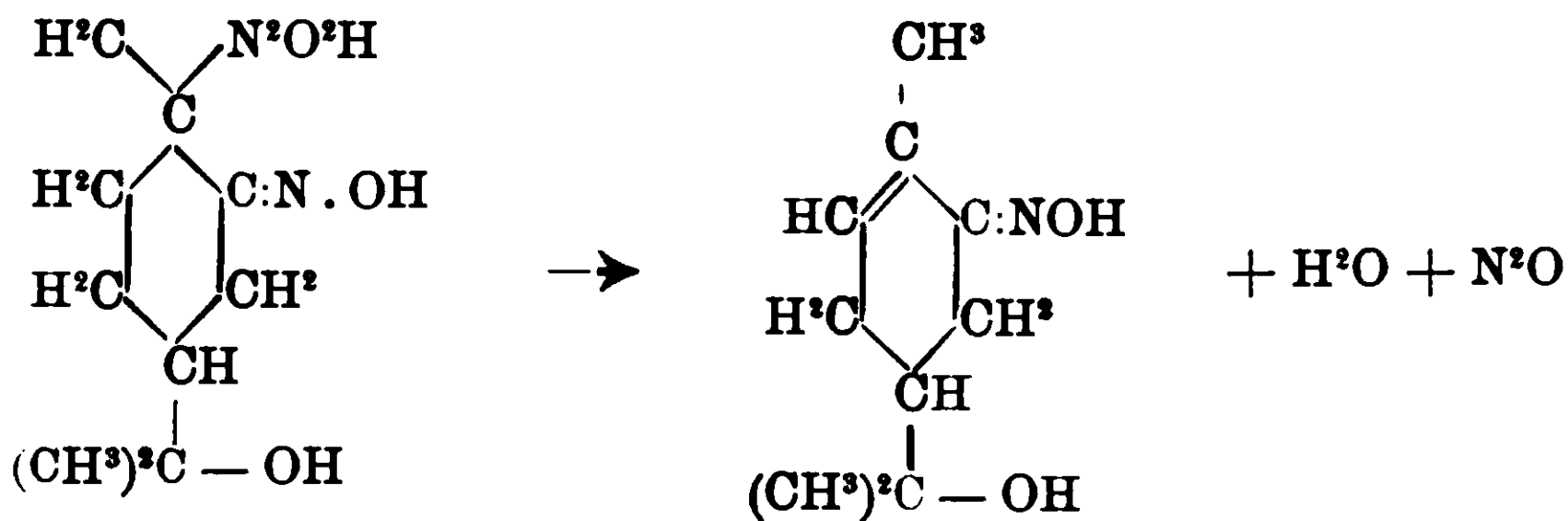
Si scioglie l'idrossilamina-ossima sopra descritta nella quantità molecolare di acido cloridrico diluito e, raffreddando la soluzione, vi si fa gocciolare una soluzione di nitrito sodico. Si forma lentamente una sostanza bianca, cristallina, la quale raccolta e lavata ed essicata su acido solforico fonde, decomponendosi vivamente a 150° circa. Ricristallizzandola da alcool e acqua questo punto sale a 156-157°. All'analisi:

Calc. p. $C^{10}H^{19}O^{4}N^{3}$: C 48,91; H 7,82; trovato % C 49,07; H 8,14.

Il composto forma cristalli prismatici, incolori, lucenti, che si alterano lentamente alla luce; è abbastanza solubile nell'acqua a caldo e, se non si prolunga troppo il riscaldamento, si può riavere da essa inalterata. La sua soluzione si colora in rosso sangue con cloruro ferrico e dà la reazione di Liebermann. L'isonitrammin-ossima si scioglie nei carbonati alcalini: inoltre forma sali ben cristallizzati con la brucina.

Ossima $C^{10}H^{17}NO^{2}$.

Se si riscalda l'isonitrammin-ossima dell'α-terpineolo in presenza di un idrato alcalino in soluzione acquosa, si ha sviluppo di protossido d'azoto e si forma quantitativamente l'ossima dell'ossi-diidrocarvone:

H^2C N^2O^2H — C — H^2C C:N.OH — H^2C CH^2 — CH — $(CH^3)^2C - OH$ → CH^3 — C — HC C:NOH — H^2C CH^2 — CH — $(CH^3)^2C - OH$ $+ H^2O + N^2O$

Se, invece, l'isonitrammina si riscalda solamente con acqua a b. m., si sviluppa anche in questo caso protossido d'azoto, ma la sostanza primitiva si trasforma in un olio e in parte si scioglie. Lasciando raffreddare, dall'olio e dalla soluzione acquosa si depongono tavolette rombiche p. f. 139-140°; dalle acque madri, concentrate, si ottiene una seconda sostanza, che fonde con decomposizione, a 95°. Ambedue questi composti hanno carattere d'ossime. All'analisi

Sost. fus. 95°

Calc. p. $C^{10}H^{19}O^3N + H^2O$: C 54,73; H 9,67;

Trovato %: C 55,12; H 9,60.

Sost. fus. 139-140°

Calc. p. $C^{10}H^{17}O^2N$: C 65,54; H 9,30; trovato %: C 65,51; H 9,60.

La prima sostanza corrisponde, quindi, alla chetoterpina-ossima risultante dall'isonitramminossima del terpineolo, per idrolisi del radicale isonitramminico; la seconda rappresenta un prodotto di disidratazione della precedente.

In presenza di piccola quantità di acidi n inerali l'isonitrammin-ossima si decompone, fornendo ancora l'ossima p. f. 139-130°, e inoltre, ossi-diidrocarvone e il metil-chetone dell'acido omoterpenilico.

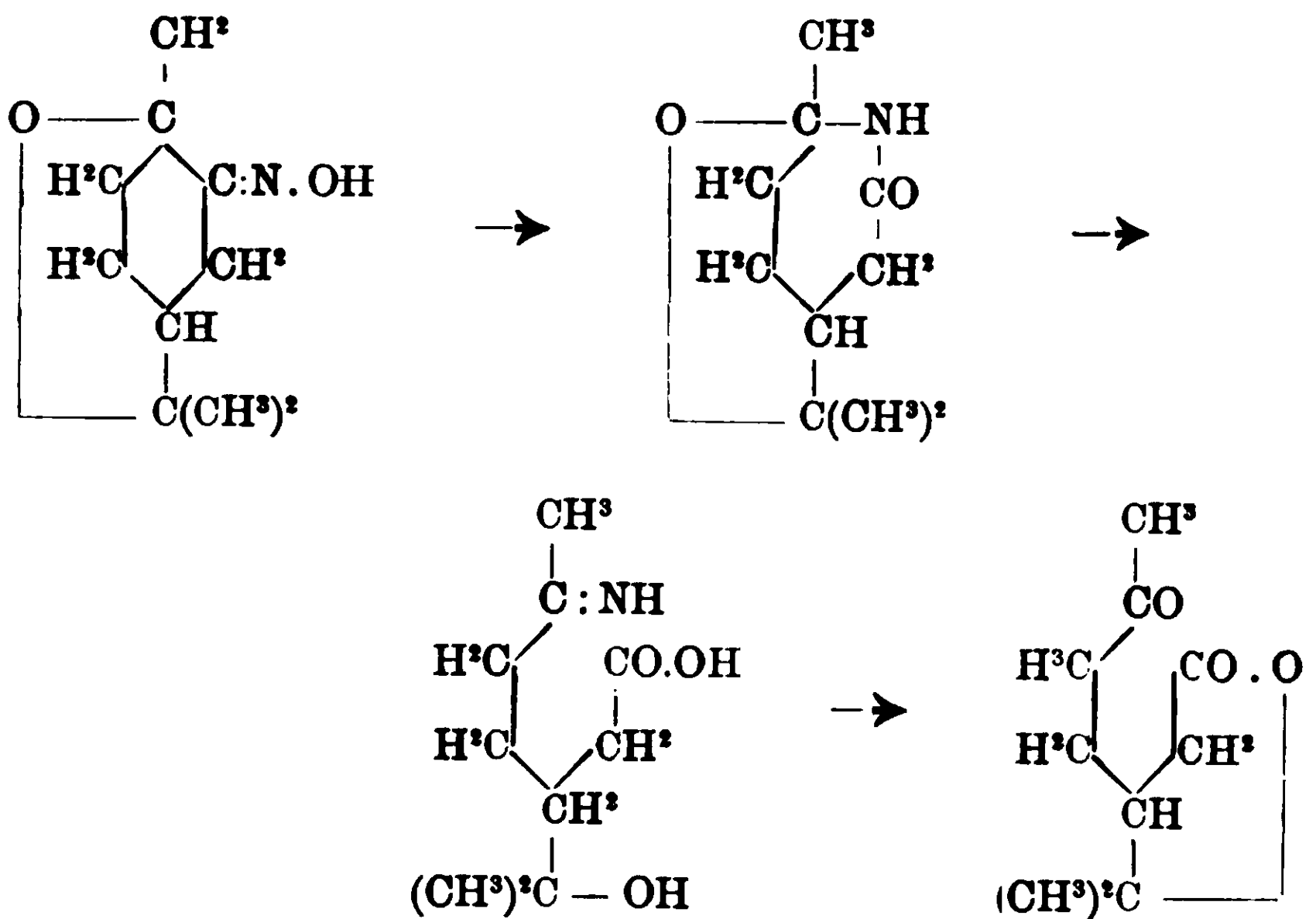
Questi ultimi si possono precipitare dalle acque madri dell'ossima stessa con semicarbazide e separare per cristallizzazione frazionata dall'alcool dai semicarbazoni.

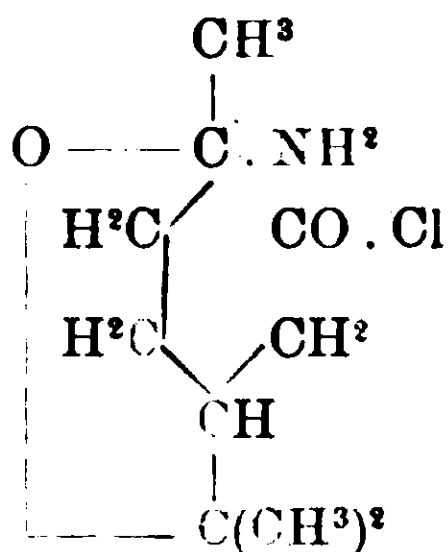
Dalle due nuove ossime suddette non si è potuto studiare ohe quella fus. 139 140°, perchè l'altra si è ottenuta in quantità assai piccola. La prima è volatile con il vapor d'acqua: è molto solubile negli alcool metilico ed etilico, nell'etere, nel benzolo; è poco solubile in etere di petrolio e in acqua. Si scioglie negli alcali e negli acidi.

Azione degli acidi minerali sull'ossima $C^{10}H^{17}O^{2}N$ — Una soluzione di questa in acido acetico glaciale saturo d'acido bromidrico, versata, appena pronta, sopra ghiaccio restituisce l'ossima inalterata. Se invece, la soluzione stessa si lascia a sè per circa un'ora, versandola, poi, su ghiaccio, non si ha separazione di sostanza alcuna. Il liquido non ha proprietà riducenti; trattato con alcali sviluppa odore di ammoniaca; estratto con etere fornisce un olio incoloro, ohe con il tempo si rappiglia. Questo prodotto cristallizza dall'acqua in prismi monoclini p. f. 63°. Dall'analisi si deduce per esso la formola $C^{10}H^{16}O^{3}$. Riscaldato con soluzione acquosa di semicarbazide forma subito un semicarbazone in lamelle incolori fus. a 200°. Si tratta, quindi, del metil-chetone dell'acido omoterpenilico.

Risulta da questo saggio che l'ossima $C^{10}H^{17}O^{2}N$, sotto l'azione dell'acido bromidrico, non elimina idrossilammina, ma si cambia in un lattame; questo, aprendosi, dà un imino-ossi-acido, da cui, infine, si originano il chetolattone suddetto e l'ammoniaca:

```
        CH²                          CH³
        |                            |
O ——— C                      O ——— C—NH
|    H²C/ \C:N.OH            |   H²C/    |
|     |     |          →     |    |      CO          →
|    H²C\  /CH²              |    |      |
|        CH                  |   H²C\  /CH²
|        |                   |       CH
|_______ C(CH³)²             |       |
                             |______ C(CH³)²

              CH³                          CH³
              |                            |
              C:NH                         CO
        H²C/      CO.OH              H³C/      CO.O
         |          |         →       |          |   |
        H²C\      /CH²               H²C\     /CH²   |
              CH²                          CH        |
              |                            |         |
        (CH³)²C — OH                 (CH³)²C ————————
```

Allo scopo di studiare meglio la suddetta reazione, si è fatto passare il gas cloridrico nella soluzione in benzolo dell'ossima: precipitò una sostanza bianca cristallina. Se ne raccolse una parte che analizzata si riconobbe per un composto $C^{10}H^{17}O^2N . HCl$, facilmente decomponibile con acqua nell'ossima inalterata e acido cloridrico. La parte rimasta sospesa nel benzolo carico del gas cloridrico, dopo qualche giorno si cambiò in un olio denso, il quale decantata la soluzione, fu lavato con benzolo e lasciato sopra calce Non accennando a cristallizzare si trattò con acqua e allora si decompose in cloruro ammonico, che rimase in soluzione, e nel metilohetone dell'acido omoterpenilico, che si separò prima oleoso. e poi si rapprese in bei cristalli. Probabilmente, perciò, nelle condizioni descritte l'acido cloridrico trasforma prima l'ossima in lattame e poi questo nel prodotto d'apertura:

```
              CH³
               |
    O ——— C . NH²
    |  H²C⁄     CO . Cl
    |     |
    |  H²C\   ⁄CH²
    |       \⁄
    |       CH
    |        |
    |———  C(CH³)²
```

Derivato pernitrosilico $C^{10}H^{16}N^2O^3$.

Si sospende l'ossima $C^{10}H^{17}O^2N^2$ in nitrito d'etile e si lascia il tutto in boccetta chiusa, alla temperatura di 8–9°: in breve si ha soluzione e allora, facendo svaporare il solvente, si ottiene un residuo oleoso. incolore il quale, poi, per la maggior parte si rappiglia in grandi cristalli, p. f. 68–70°. All'analisi:

Calc. p. $C^{10}O^{16}O^3N^2$: C 56,5; H 7,6; trovato $^0/_0$: C 56,0; H 7,3.

Il prodotto è assai solubile in alcool e in etere anche a freddo, e in etere di petrolio all'ebollizione: cristallizza bene da quest'ultimo solvente. Non si discioglie in idrato sodico al 20 $^0/_0$ Non dà la reazione di Liebermann, nè alcuna colorazione con cloruro ferrico.

Reagisce con le soluzioni acquose di idrossilammina o semicarbazide, fornendo facilmente l'ossima primitiva, o un semicarbazone. il quale verrà più sotto descritto. Mediante le soluzioni di ammoniaca, urea, soda si trasforma nel

Chetone $C^{10}H^{16}O^2$.

Questo composto si può ottenere, ma solo con scarso rendimento, trattando l'ossima (1 mol.) in sol. acida con permanganato (per 1 at. d'ossigeno); neutralizzando, dopo la decolorazione che avviene assai rapidamente, con soda e facendo passare vapor d'acqua, con il quale il chetone stesso è volatile. Si trovano, inoltre, una certa quantità di ossima inalterata e un prodotto d'ossidazione del chetone.

Conviene assai più, decomporre il derivato pernitrosilico già descritto, mediante ammoniaca concentrata. Appena i due corpi vengono a contatto, a freddo, si produce una reazione assai viva, con sviluppo notevole di calore, si svolge prolossido d'azoto e si separa un olio odoroso.

Questo, con il raffreddamento, cristallizza in foglioline incolori, lucenti ed è già puro per l'analisi:

Calc. p. $C^{10}H^{16}O^2$: C 71,3; H 9.6; trovato %: C 71,2; H 9.5.

Il chetone è assai solubile, anche a freddo, in alcool, etere, benzolo, etere di petrolio; è poco solubile in acqua. Possiede un leggero odore che rammenta quello del cineolo.

Reagisce rapidamente con l'idrossilammina in sol. acquosa, fornendo la solita ossima e con semicarbazide, dando un *semicarbazone* bianco, cristallino p. f. circa 220°, che si purifica per cristallizzazione dall'alcool, in cui si scioglie alquanto all'ebollizione. Analisi:

Calc. p. $C^{10}H^{19}O^2N^3$: N 18.66 ; trovato %: N 18,69.

Esso è identico a quello ottenuto dal derivato pernitrosilico.

Ossidazione del chetone $C^{10}H^{16}O^2$ — Per chiarire la costituzione di esso si è cimentato con permanganato in diverse condizioni. Questo reattivo in soluzione all'1 % e *acida* per acido solforico, da prima lo attacca piuttosto facilmente; ma quando, per una mol. del chetone si sono consumati due atomi di ossigeno, la decolorazione si fa con lentezza. Allora, si porta a secco la soluzione resa alcalina con soda, e si estrae il residuo con alcool o con etere. Così si ottiene una sostanza riconoscibile per il metilchetone dell'acido omoterpenilico, la cui formazione è quasi quantitativa.

Risultato differente e consono al nostro scopo ci ha dato l'*ossidazione in mezzo alcalino*. In questo caso la trasformazione del chetone avviene assai lentamente. Una soluzione di permanganato

all'1 $^0/_0$, dopo alcuni giorni di contatto con una del chetone non è totalmente scolorata e tramanda ancora l'odore di quest'ultimo. Riscaldando a b. m. non si accelera notevolmente l'attacco. Nella sola esperienza da noi eseguita, senza aspettare la fine della reazione, si è distrutto il permanganato non ancora ridotto con anidride solforosa e poi si è distillata la soluzione sino a secco. Nell'acqua raccolta si è identificato, facendone il semicarbazone, il chetone inalterato. Il residuo della distillazione di reazione alcalina, estratto con etere ha dato il metilchetone dell'acido omoterpenilico più volte rammentato; e dopo, umettato con acido solforico diluito, e novamente estratto con etere, ha fornito un'altra sostanza. Questa, sciolta nell'acqua bollente, si è deposta a freddo in bei cristallini prismatici, che fusero, decomponendosi, a 196-197° e che in seguito a tali caratteri, si riconobbero come acido cineolico.

Firenze, Laboratorio di Chimica generale, 4 luglio 1911.

Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici.

Nota di U. COLACICCHI.

(Giunta il 25 luglio 1911).

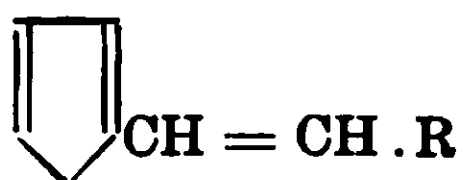
Il comportamento delle aldeidi verso i corpi della serie pirrolica è stato oggetto di studio per parte di varii autori che con intenti diversi e diversi risultati arricchirono la letteratura di questa importantissima classe di sostanze, portando alla conoscenza di fatti che, se ancora attendono la loro spiegazione, hanno però aperta una nuova via alla ricerca che non potrà non essere feconda d'interessanti risultati.

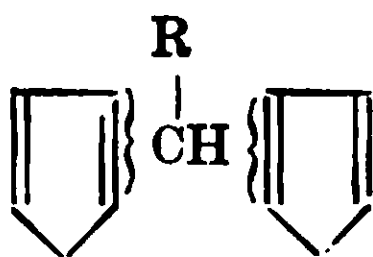
Dennstedt [1], che per primo si occupò dell'argomento facendo agire la paraldeide sul pirrolo, ottenne un complicato prodotto di condensazione che per distillazione si scompone in un C-etilpirrolo; ed estendendo le sue ricerche anche ai chetoni potè constatare la loro perfetta analogia di comportamento, scomponendosi anche i prodotti ottenuti con questi ultimi in C-alchiderivati. Ma egli non estese di molto le sue ricerche in modo da chiarire completamente la costituzione di tali sostanze, ma si limitò allo studio della loro

[1] Ber. 18, 3316 (1885); 19, 2189 (1886); 20, 8850, 2449, (1887).

scomposizione pirogenica, certo perchè esse mal si prestavano ad un esame accurato. Del prodotto ottenuto colla paraldeide infatti, che è incristallizzabile, non potè neanche stabilire la composizione centesimale.

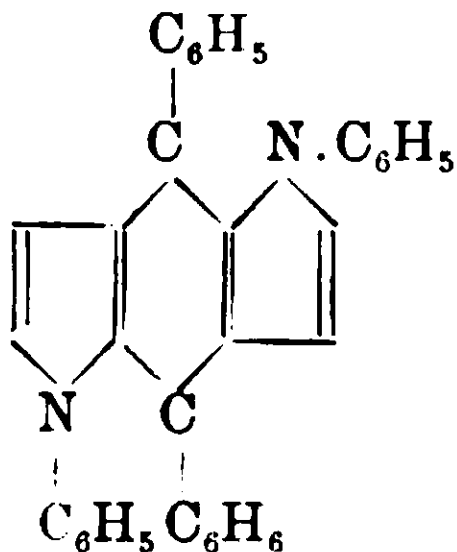
Più tardi Feist ([1]), cercando di condensare i pirroli-α-metilati con le aldeidi aromatiche nella speranza di ottenere composti a catena laterale non satura del tipo

$$CH = CH.R$$

analogamente a quanto avviene per i derivati piridici-α-sostituiti ([2]), constatò invece che entrano in giuoco due molecole di pirrolo per una di aldeide e si formano dei derivati del dipirril-aril-metano

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ CH \end{array}$$

per eliminazione di una molecola d'acqua nello stesso modo con cui si formano i ditiofenarilmetanderivati di Töhl e Nahke ([3]). Come materiale di studio scelse gli eteri carbopirrolici e le sue ricerche lo portarono a concludere che la sola condizione perchè questa reazione sia possibile è che nel derivato pirrolico uno degli atomi d'idrogeno legati al carbonio del nucleo sia libero.

Feist ([4]) stesso, condensando l'n-fenilpirrolo con benzaldeide, potè separare due prodotti: uno, che è certamente un polimero del derivato impiegato, l'altro risultante da eliminazione di una molecola d'acqua fra una di pirrolo ed una di aldeide, ma di cui suppose però la formula doppia e al quale assegnò la costituzione di un derivato del diidropirindolo

([1]) Ber. 35, 1647 (1902).
([2]) Ber. 32, 674 (1889).
([3]) Ber. 29, 2205, (1896).
([4]) Ber. 85, 1647 (1902).

$$C_6H_5$$
$$C \quad N.C_6H_5$$
$$N \quad C$$
$$C_6H_5\,C_6H_6$$

Pichtet in seguito, desideroso di fornire una prova sperimentale alla sua ipotesi circa la formazione nelle piante degli alcaloidi contenenti il nucleo pirrolico e piridinico [1], studiò l'azione della formaldeide sul pirrolo [2].

Secondo tale ipotesi egli ammetteva che la formaldeide formantesi nelle piante come primo prodotto di assimilazione esercitasse una azione metilante sui fenoli e sulle basi secondarie primitivamente insorgenti nei tessuti in seguito alla disgregazione delle sostanze proteiche e per tal modo venissero a formarsi quelle combinazioni di metossi-metilendiossi e n-metilcomposti tanto frequenti nelle piante stesse. Metilazione da ritenersi possibile per i lavori di Tollens [3], Prud'homme [4] ed Eschweiler [5].

Anche sui corpi pirrolici, formantisi parimente per disgregazione delle sostanze proteiche, la formaldeide potrebbe agire dap. prima metilandoli e i metilpirroli per tal modo formati darebbero in seguito a trasposizione il nucleo piridinico di certe basi vegetali. Oppure più semplicemente, secondo Pichtet, poteva supporsi che l'atomo di carbonio dell'aldeide formica entrasse direttamente nel nucleo pirrolico, come quello del cloroformio e del cloruro di metilene nelle note sintesi di Ciamician [6] o dei suoi allievi ed ampliasse il nucleo pirrolico trasformandolo in nucleo piridinico.

Ma le ricerche di Pichtet non condussero ai risultati che egli si attendeva. La formaldeide reagendo sul pirrolo gli fornì un prodotto

(1) Arch. de Farm., 244, 389, 96.

(2) Ber. 40, 1, 1166.

(3) Ber. 16, 909 (1883).

(4) Bull. (3) 23, 69 (1900).

(5) Ber. 38, 880 (1905).

(6) Gazz. chim. it., 11, 12, 15, 17 e segg. Plancher e Carrasco, Eingeaufen beim Redactions — Comité der Lieben — Festschrift. juni 1906.

di condensazione della composizione $C_{11}H_{12}N_2O$, la cui formazione ha luogo secondo l'equazione.

$$2C_4H_5N + 3CH_2O = C_{11}H_{12}N_2O + 2H_2O$$

Questo corpo amorfo, insolubile in tutti i solventi, sottoposto alia distillazione secca diede un olio che l'autore potè identificare con l'α-metilpirrolo a mezzo del suo sale con cloruro mercurico.

Dall'esame dei lavori citati si puó dunque con sicurezza concludere che soltanto gl'idrogeni metinici del nucleo pirrolico sono capaci di reagire colle aldeidi dando luogo, secondo le circostanze, alla formazione di corpi più o meno complessi. Così dal caso più semplice in cui una molecola di aldeide reagisce su due di derivato pirrolico, si passa a quello in cui aldeide e pirrolo reagiscono molecola a molecola e quindi all'altro nel quale prendono parte tre molecole di aldeide per due di pirrolo per formare composti contenenti un atomo di ossigeno nella molecola e che si scompongono pirogenicamente formando dei C-alchilderivati. Di questi non se ne conosce con esattezza che uno, quello di Pichtet, ma è evidente che il prodotto ottenuto da Dennstedt colla paraldeide dovrà avere composizione analoga.

Il desiderio di conoscere quali siano veramente le condizioni per cui queste tre specie di derivati si formano. unito all'altro di potere con esattezza chiarirne la costituzione, mi ha spinto ad intraprendere una serie di ricerche sistematiche sull'argomento, basandomi sulle considerazioni tratte dall'esame accurato dei fatti sin qui conosciuti e che verrò coordinando.

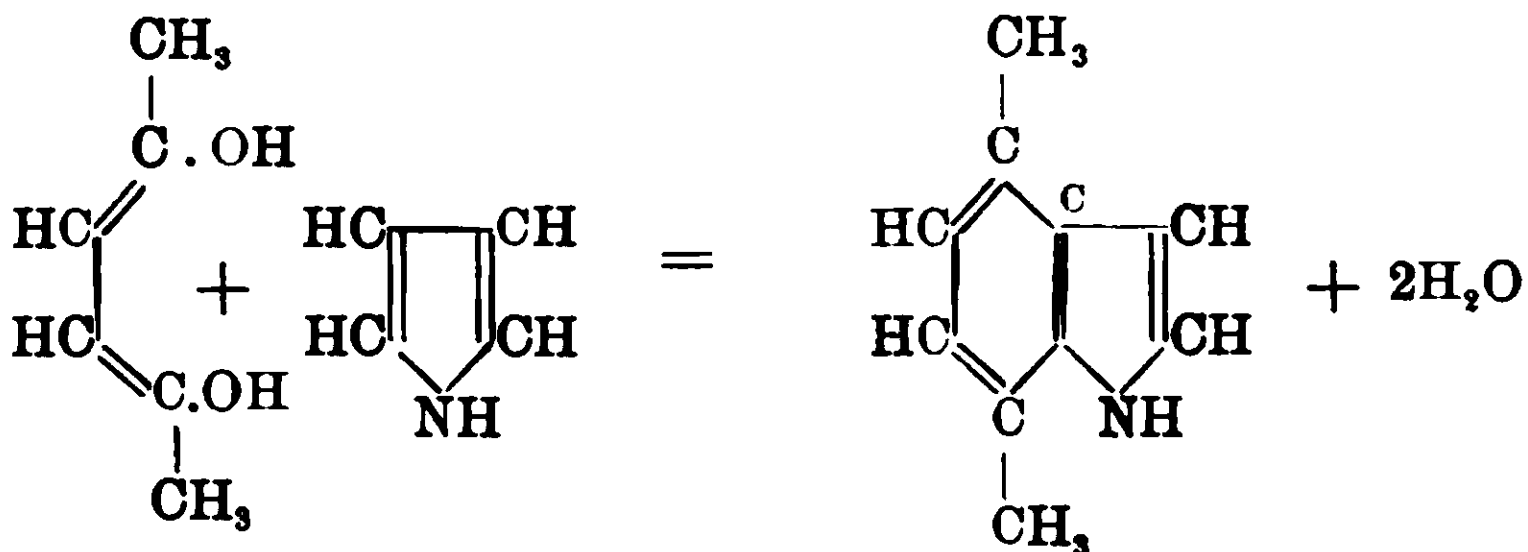
Nel caso della formazione dei dipirril-aril-metan-derivati sembrano rispondere chiaramente le ricerche di Feist che sia cioè necessaria soltanto la presenza di un idrogeno metinico libero nel nucleo pirrolico, io però mi sono posto subito il problema se tale condizione sia veramente sufficiente o non sia anche in dipendenza della natura dei gruppi sostituenti.

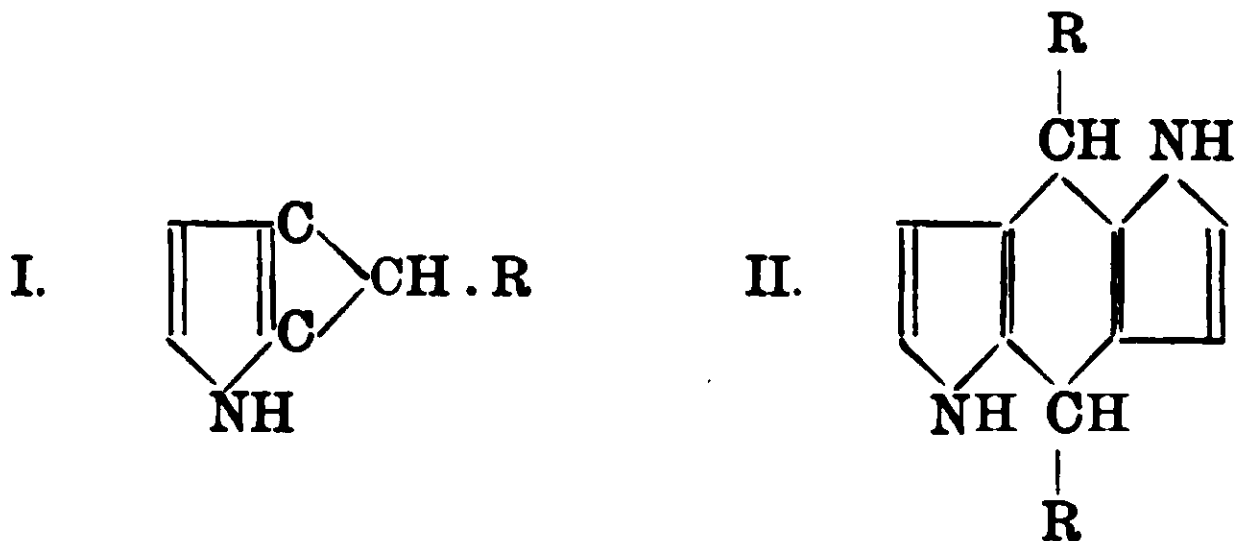
In quanto poi alla costituzione dei composti derivanti da una molecola di pirrolo per una di aldeide si possono fare diverse ipotesi. In primo luogo è chiaro che in essi vengono impegnati due atomi di carbonio. Ora quale è la loro posizione?

E questi composti rispondono ad una formola semplice o doppia secondo Feist?

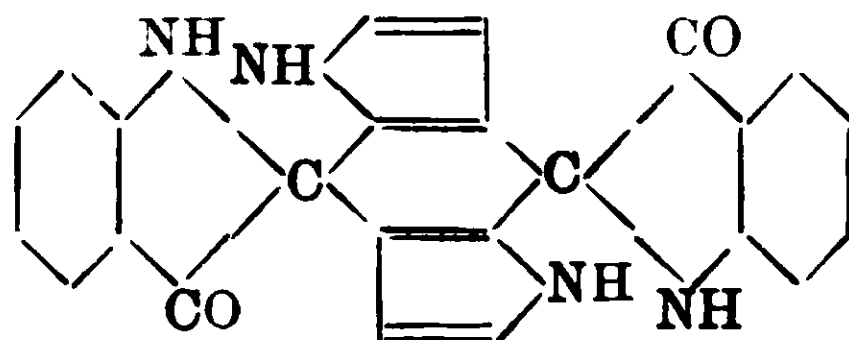
In quanto alla posizione dei carboni impegnati il caso più probabile è che essi siano nei posti 2-3

e questo per analogia colle ricerche di Plancher [1] sulla condensazione dell'acetonilacetone col pirrolo in cui si forma un dimetilindolo secondo lo schema:

$$CH_3 \cdot C(OH){=}CH{-}CH{=}C(OH) \cdot CH_3 + C_4H_4NH = C_{10}H_{11}N + 2H_2O$$

Per ciò che riguarda la complessità di questi derivati essi dovrebbero rispondere ad una delle due forme:

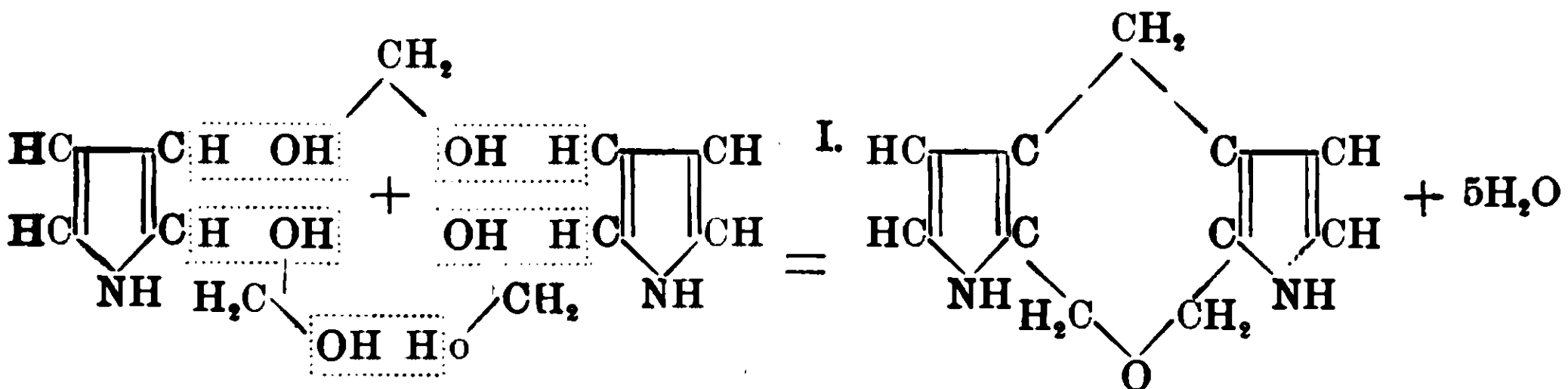
I. II.

tra le quali due sarebbe facile decidersi se fosse possibile ottenerli allo stato di purezza in modo da determinare il peso molecolare, ma disgraziatamente presentano gravi difficoltà alla purificazione, perchè non hanno buoni solventi. Certo però che la probabilità maggiore spetta alla formula II, poichè un derivato di costituzione analoga ha ottenuto Liebermann [2], condensando l'isatina col pirrolo. Al derivato che egli ottenne assegna infatti la formula

[1] Rend. Acc. Lincei, vol. XI, serie V, pag. 210, 1902, e vol. XIV pagina 157, 1905.

[2] Ber. 40, pag. 2492-2515.

ohe viene anche a confermare pienamente l'ipotesi che ho espressa circa la posizione dei carboni che vengono impegnati.

Ed ora veniamo al caso dei prodotti risultanti da eliminazione di due molecole d'acqua fra due di pirrolo e tre di aldeide. Anche qui è chiaro ohe gli atomi di carbonio impegnati per ogni nucleo pirrolioo devono essere due, e basandosi sulle considerazioni riferentesi al caso precedente, saranno quelli in posizione 2-3. Esaminiamo il prodotto ottenuto da Pichtet coll'aldeide formica, ohe ha la composizione $C_{11}H_{12}N_2O$.

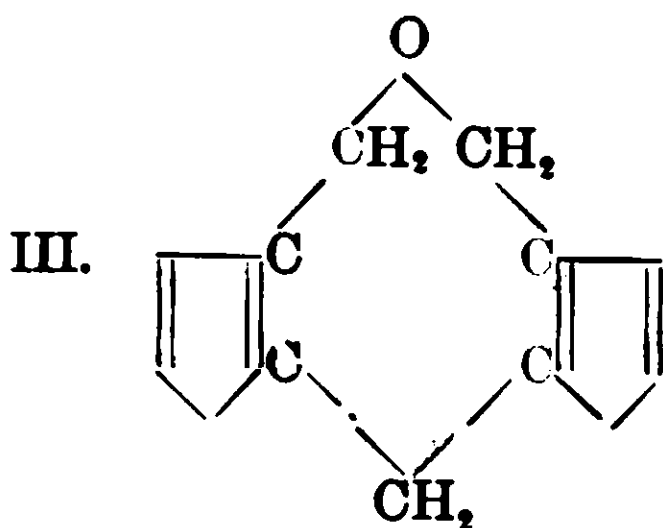
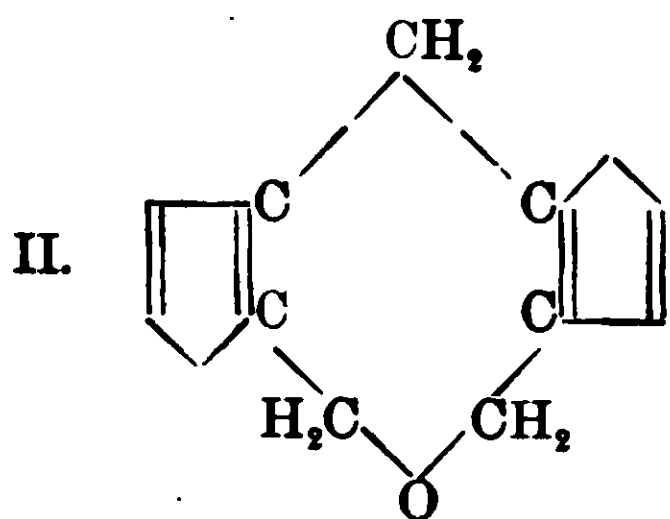
È noto oome la formaldeide abbia in soluzione aoquosa la formula idrata $CH_2\begin{matrix}/OH\\ \backslash OH\end{matrix}$. perciò, facendone reagire tre molecole su due di pirrolo e disponendo queste in modo che la formazione di acqua avvenga per eliminazione degl'idrogeni 2-3

I. $+ 5H_2O$

si vede chiaramente come i due nuclei pirrolici non possano essere legati fra di loro ohe per mezzo dei gruppi

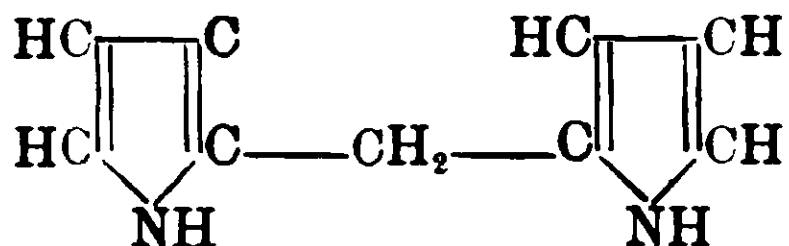
$$— CH_2 — \text{ e } — CH_2 — O — CH_2 —$$

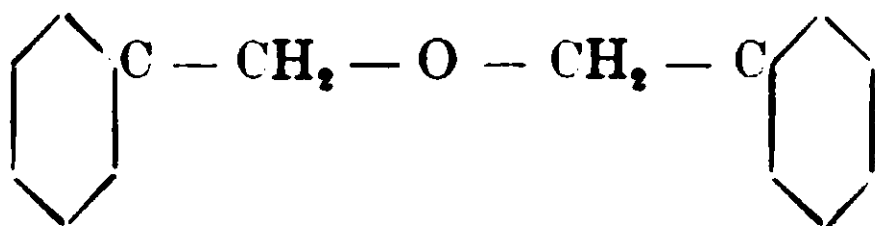
potendo però variare la loro posizione nelle diverse maniere I — II — II.

II.

III.

Vediamo ora come possa spiegarsi la formazione di 2-metilpirrolo da corpi di tale costituzione e per questo consideriamo come possono comportarsi al calore separatamente i due aggruppamenti — CH_2 — e — CH_2 — O — CH_2 — .

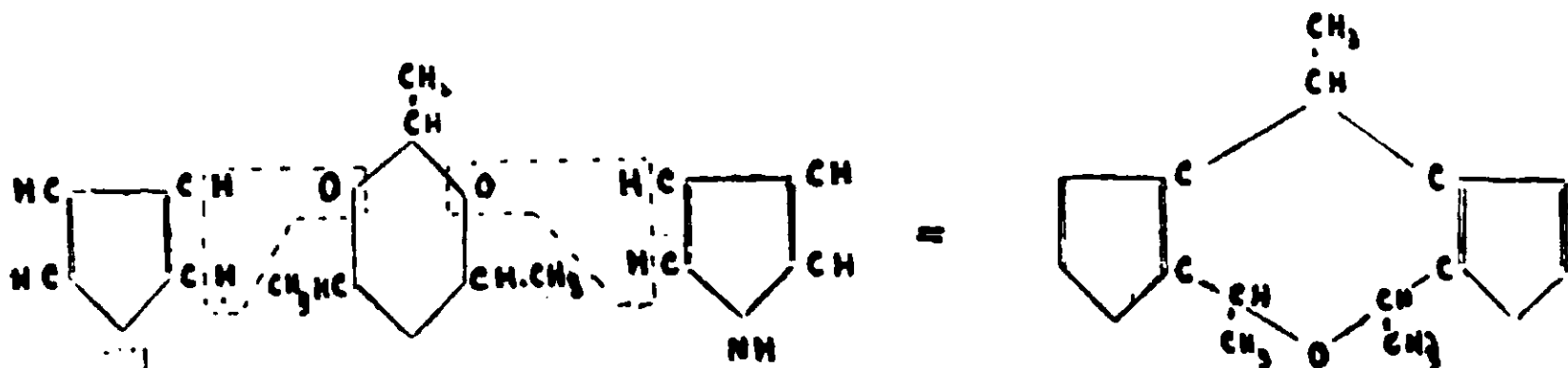
Pictet ([1]), distillando il C-metilen-pirrolo

HC—C HC—CH
HC C—CH_2—C CH
NH NH

nella speranza di ottenere il piridilpirrolo, ottenne invece pirrolo rigenerato, quindi si può considerare come non esistente il legame metilenico, ed allora la formazione del CH_3 dovrà dipendere dal gruppo — CH_2 — O — CH_2 —. Che una simile scomposizione sia possibile viene dimostrato da un lavoro di Lowe ([2]), che riscaldando l'etere benzilico a 315°

C — CH_2 — O — CH_2 — C

ottenne per la maggior parte toluolo insieme a poca aldeide benzoica.

Dall'insieme di questi fatti io credo adunque poter ritenere come molto probabile che al formaldeildepirrolo spetti una delle due forme I — II escludendo la terza poichè il gruppo metilico è in-2-del nucleo pirrolico.

Costituzione analoga dovrebbe avere il prodotto di Dennstedt colla paraldeide, la cui formazione si spiegherebbe assai facilmente. Infatti, se si ammette che nella paraldeide vengano sciolti soltanto due degli ossigeni eterei per formare 2 H_2O con quattro atomi d'idrogeno di due molecole di pirrolo, si ha un prodotto analogo al precedente.

CH_3 CH_3
CH CH
HC—CH O O H C—CH C C
HC CH CH_3HC CH.CH_3 HC CH = C CH O CH C
NH NH CH_3 CH_3

che scomponendosi fornisce 2-metilpirrolo.

([1]) Ber. 40. 1, 1166.
([2]) Lowe, Ann., 241, 374.

Volendo dare una conferma sperimentale all' ipotesi espressa circa la costituzione di questi corpi ho intrapreso uno studio sistematico sul comportamento delle aldeidi verso i derivati pirrolici, partendo dai casi più semplici per risalire poi a quelli più complessi. Mi sono perciò in primo luogo occupato della formazione dei dipirril-alchil-metanderivati ed ho potuto constatare che è condizione veramente necessaria perchè la reazione avvenga che uno degl'idrogeni metinici sia libero, ma non è altrettanto sufficiente perchè non tutti i derivati che si trovano in tali condizioni reagiscono. Così mentre la reazione avviene facilmente coi dimetilbenzoil, e dimetil acetilpirroli non si forma alcun derivato solido col trimetilpirrolo Pare dunque che la presenza di un gruppo negativo faciliti tale reazione.

PARTE SPERIMENTALE

Dipirril-alchil-metan-derivati.

La formazione di questi derivati avviene abbastanza facilmente in tutti i casi in cui un atomo di idrogeno metinico del nucleo pirrolico sia libero a condizione però che uno almeno dei gruppi sostituenti abbia un carattere negativo perchè ho potuto constatare che forniscono tali prodotti i dimetilacetil e dimetilbenzoil pirroli mentre il 2-3-5 trimetilpirrolo non ha fornito alcun prodotto di condensazione. Le condensazioni con l'aldeide formica avvengono rapidamente e si fanno usando la soluzione del commercio al 40 % mescolata con la soluzione alcoolica del derivato pirrolico in presenza di una traccia di acido cloridrico. Con le altre aldeidi conviene agire senza alcun solvente e usando come mezzo di condensazione una piccola quantità di cloruro di zinco e prolungando più o meno il riscaldamento a bagnomaria a seconda della grandezza molecolare dell'aldeide impiegata. I prodotti che in tal modo si formano sono quasi sempre di natura cristallina, ma difficilmente solubili negli ordinari solventi organici, e aventi punti di fusione elevati che vanno però decrescendo col crescere del peso dell'aldeide impiegata.

Condensazioni col 2-4 di metil-5-acetil-pirrolo.

Questo derivato è stato condensato coll'aldeide formica e con la paraldeilde nel modo seguente:

In una bevutina della capacità di 50 cc. vengono messi gr. 2 di dimetilacetilpirrolo sciolti in 10 gr. di alcool assoluto e dopo aggiunta di 5 cc. di una soluzione di formaldeide al 40 % e una goccia di HCl concentrato scaldati con refrigerante a ricadere a bagnomaria. Dopo qualche minuto la soluzione si colora in rosso cupo e comincia a separarsi il prodotto della condensazione costituito da belle pagliette o aghetti raggruppati giallognoli. La reazione è terminata dopo un quarto d'ora di riscaldamento. Il prodotto così ottenuto viene filtrato alla pompa, lavato con alcool in cui è quasi insolubile a freddo e purificato cristallizzandolo dall'alcool assoluto bollente. Fonde a 272°.

All'analisi ha dato risultati concordanti per la formula

$$C_{17}H_{22}O_2N_2$$

che gli compete

```
 CH3C ━━ C ── CH2 ── C ━━ C . CH3
CH3COC    C . CH3   CH3C    C . COCH3
    NH                  NH
```

Calc. per $C_{17}H_{22}O_2N_2$: C % 71,33; H % 7,68; N % 9.79.

Trovato: » 71.41; » 8,12; » 10,17-9,84.

Il prodotto della condensazione si forma con rendimento quantitativo e se si adopera il derivato pirrolico sufficientemente puro, il nuovo derivato può essere nsato anche per l'analisi dopo un semplice lavaggio con alcool assoluto.

Bis-2-4-dimetil-5-acetilpirrilmetilmetano

$$CH_3CH\left[C_4NH(CH_3)_2COCH_3\right]_2$$

gr. 5 di acetilderivato vengono messi in una bevuta con gr. 5 di paraldeide e 0,5 gr. di cloruro di zinco e scaldati con refrigerante a bagno maria. Dopo poco va tutto in soluzione e il liquido si colora in bruno, poi comincia a separarsi una sostanza cristallina. Dopo un'ora di riscaldamento tutto il contenuto della bevuta si trasforma in una massa cristallina nerastra che viene sottoposta alla distillazione in corrente di vapor d'acqua. Dapprima passa la quantità eccedente di aldeide, poi piccole quantità di prodotto che non ha reagito. Nel pallone della distillazione rimane una sostanza nerastra difficilmente solubile nella maggior parte dei solventi organici ma

che si può parificare per ripetute cristallizzazioni concentrando la sua soluzione in alcool assoluto finchè sulle pareti del recipiente comincia a separarsi la sostanza cristallina, che si depone per raffreddamento in forma di bellissimi aghetti splendenti leggermente rosei, che allo stato di purezza fondono a 253°. All'analisi ha dato risultati concordanti per la formula $C_{18}H_{24}N_2O_2$.

Calcolato per $C_{18}H_{24}O_2N_2$; C % 72,— ; H % 8 — ; N % 9,34.

Trovato ; » 71,46, 71,48, » 8,09, 8,07, » 9,64.

Anche la formazione di questo derivato è pressochè quantitativa e la purificazione può farsi anche senza sottoporre il prodotto grezzo all'azione del vapor d'acqua, in modo più semplice lavandolo con acqua e alcool e poi cristallizzandolo dall'alcool.

Condensazione col 2-4-dimetil-3-acetilpirrolo

Questo derivato è stato condensato con la formaldeilde e paraldeide.

Bis-2-4-dimetil-3-acetilpirrilmetano.

$$CH_2\left[C_4NH(CH_3)_2COCH_3\right]_2$$

Il dimetil-3-acetilpirrolo si condensa assai facilmente con l'aldeide formica dopo un lieve riscaldamento, sciogliendolo in alcool come nel caso precedente e aggiungendo la soluzione di formaldeide e una goccia di HCl. Dopo qualche minuto comincia a separarsi il prodotto della reazione in forma di una polvere giallastra finemente cristallina. Dopo filtrato alla pompa, lavato con alcool ed etere, e seccato nel vuoto su acido solforico, è sufficientemente puro e fonde a 268° in un olio bruno qualora s'immerga in un bagno preventivamente riscaldato a 260° altrimenti a 240° circa comincia a imbrunire quindi diviene nero e si scompone senza fondere.

All'analisi ha dato:

Calcolato per $C_{17}H_{22}O_2N_2$: N % 9,79 ; Trovato N % 10,05.

Questo prodotto è insolubile in alcool, etere, acetone, solubile a caldo in acido acetico glaciale con una bellissima colorazione verde antico e per diluizione della soluzione riprecipita una sostanza, in prismetti microcristallini verdi, he tenuta nel vuoto ritorna dopo un po' di tempo del primitivo color giallo e fonde alla stessa temperatura.

Bis-2-4-di-metil-3-acetilpirrilmetilmetano.

$$CH_3CH\left[C_4NH(CH_3)_2COCH_3\right]_2$$

Anche questo derivato si forma assai facilmente.

Si scaldano per pochi minuti a bagnomaria 2 gr. di dimetilacetilpirrolo con 2 gr. di paraldeide e 0,2 gr. di cloruro di zinco. Prima passa tutto in soluzione poi comincia a separarsi il prodotto della condensazione in forma di una sostanza granulare gialla. Quando la reazione è completa si aggiunge qualche cc. di alcool e si scalda ancora lievemente: in tal modo la sostanza assume la forma cristallina. Dopo raffreddamento si filtra alla pompa si lava con acqua e alcool e si purifica concentrando la soluzione alcoolica finchè il prodotto comincia a separarsi sulle pareti del recipiente. Si ottiene così allo stato di purezza in bellissime pagliette splendenti quasi incolore che fondono a 253-254°.

Una determinazione di azoto ha dato il seguente risultato:

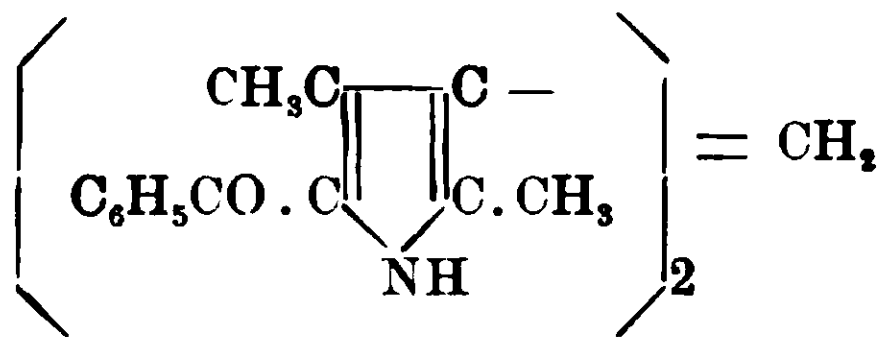
Calcolato per $C_{18}H_{24}O_2N_2$: N % 9,34: Trovato, N % 9,51.

È come gli altri prodotti difficilmente solubile nella maggior parte dei solventi organici.

I due dimetilacetilpirroli isomeri si condensano anche con le aldeidi a peso molecolare più elevato, ma i prodotti che si ottengono sono difficilmente purificabili perchè dovendo prolungare il riscaldamento si formano in parte delle resine che si eliminano con difficoltà. Invece molto più stabili sono i benzoili derivati.

Il 2-4-dimetil-5-benzoilpirrolo è stato condensato con la formaldeide, paraldeide, n-butil-isobutil ed eptilaldeide.

Bis-2-4-dimetil-5-benzoilpirrilmetano.

$$\left(\begin{array}{c} CH_3C\!=\!\!=\!C- \\ C_6H_5CO.C\quad C.CH_3 \\ NH \end{array}\right)_2 = CH_2$$

Si sciolgono gr. 2 di dimetilbenzoilpirrolo in alcool assoluto e vi si aggiungono 5 cc. di soluzione di aldeide al 40 % e una goccia di acido cloridrico concentrato. Si scalda a bagnomaria per un quarto d'ora circa e dopo questo tempo cominciano a separarsi dei bellissimi aghetti duri incolori mentre la soluzione rimane anch'essa

incolora o leggermente gialla. Si lascia a sè in modo che raffreddando lentamente la sostanza si deponga così allo stato cristallino. Dopo filtrata e lavata con alcool è già pura e fonde a 257-258°.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Calcolato per $C_{27}H_{26}O_2N_2$: C % 79.02; H % 6,34; N % 6.83.

Trovato: » 79,23; » 6,73; » 6,98.

Difficilmente solubile in alcool, etere, acetone; abbastanza in acido acetico glaciale a caldo con colorazione giallo bruna. Solubile in acido cloridrico concentrato da cui riprecipita inalterata per diluizione.

Bis-2-4-dimetil 5-benzoilpirrilmetilmetano.

$$CH_3CH\left[C_4NH(CH_3)_2COC_6H_5\right]_2$$

gr. 2 di benzoil derivato vengono con gr. 2 di paraldeide e pochissimo cloruro di zinco scaldati a ricadere a bagnomaria. Il derivato pirrolico va dapprima in soluzione mentre questa assume una colorazione rossastra e in breve comincia a separarsi una sostanza granulare gialla. Il riscaldamento viene protratto per un'ora perchè la reazione sia completa, e poi dopo raffreddato, filtrato e lavato con acqua, il prodotto viene purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool assoluto bollente. Il prodotto greggio fonde circa a 230°. Si scioglie difficilmente in tutti i solventi eccettuati l' acetone e l'alcool assoluto, da cui si deposita in bei prismetti fondenti a 244-245°, in un liquido giallo. Una determinazione di azoto ha dato il seguente risultato:

Calcolato per $C_{28}H_{28}O_2N_2$: N % 6,60; Trovato: N % 6.65.

Bis-2-4-dimetil-5-benzoilpirrilpropilmetano

$$C_3H_7CH\left[C_4NH(CH_3)_2CO\ C_6H_5\right]_2$$

Vengono scaldati a bagnomaria 2 gr. di derivato pirrolico con 2 gr. circa di n-butilaldeide e poco cloruro di zinco. Man mano che tutto passa in soluzione questa si colora sempre più in bruno e diviene spessa fino a prendere un aspetto vischioso. Dopo un paio d'ore di riscaldamento comincia a separarsi un composto solido giallo. Si mantiene ancora durante un'ora alla temperatura del bagnomaria, quindi si riprende il prodotto della reazione con

poco alcool e si filtra. In tal modo si ottiene una sostanza in forma d'una polvere cristallina gialla ohe fonde a 200° circa. È difficilmente solubile negli ordinarli solventi, ma si può purificare dall'alcool assoluto, dal quale si deposita per raffreddamento in piccolissimi prismetti gialli fondenti a 217-218°.

Una determinazione di azoto ha dato:

Calcolato per $C_{30}H_{32}O_2N_2$: N °/₀ 6,19; Trovato: N °/₀ 6,36.

Bis-2-4-dimetil-5-benzoilpirrilisopropilmetano

$$(CH_3)_2CH . CH . \left[C_4NH(CH_3)_2CO\ C_6H_5 \right]_2$$

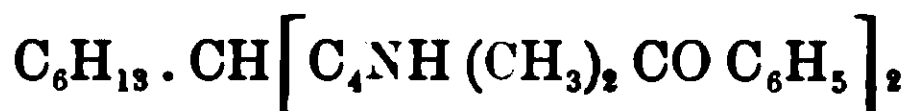
La formazione di questo derivato ha luogo scaldando il miscuglio dei componenti in presenza di cloruro di zinco a bagnomaria fino a che assume un consistenza sciropposa. Si sottopone quindi alla azione del vapor d'acqua per eliminare completamente l'aldeide. e ii residuo semisolido giallastro si purifica sciogliendolo in alcool e gettando la soluzione ia una grande quantità d'acqua. In tal modo si formano dei fiocchetti leggieri gialli che filtrati e seccati nel vuoto su acido solforico prendono un aspetto polverulento, Questa sostanza non presenta un punto di fusione netto; a 80° circa comincia a rammollire, a 100° si converte in una massa spugnosa e a 180° fonde completamente in un olio giallo limpido che raffreddando solidifica in una massa vetrosa trasparente.

Calcolato per $C_{30}H_{32}O_2N_2$: N °/₀ 6,19; Trovato: N °/₀ 6,40.

È molto solubile nella maggior parte dei solventi organici. solubile in acido cloridrico, solforico e nitrico concentrati con colorazione gialla.

La soluzione cloridrica e solforica diluite con acqua separano di nuovo il prodotto inalterato in forma di piccoli fiocchi.

Bis-2-4-dimetil-5-benzoilpirrilesilmetano.

$$C_6H_{13} . CH \left[C_4NH\ (CH_3)_2\ CO\ C_6H_5 \right]_2$$

Anche per la formazione di questo derivato occorre prolungare il riscaldamento a bagnomaria finchè la soluzione leggermente bruna e mobile in principio assuma un aspetto vischioso. La massa così ottenuta viene ripresa con poco alcool e distillata al vapor d'acqua fino a eliminare completamente l'enantolo eccedente. La

sostanza semisolida che rimane nel residuo della distillazione si trasforma per aggiunta di etere in una poltiglia cristallina, che dopo filtrata, lavata con etere, è già pura e fonde a 178°. Anche questo prodotto è colorato in giallo citrino.

Calcolato per $C_{33}H_{38}O_2N_2$: N % 5.66; Trovato % 5,62.

***

Il 2-3-5-trimetilpirrolo non fornisce alcun prodotto solido trattato con soluzione di formaldeide e una goccia di acido cloridrico, sia in soluzione acquosa che alcoolica. La soluzione acquosa acquista un leggiero colore giallo arancio mentre quella alcoolica si colora assai più rapidamente e intensamente in special modo se viene riscaldata. La soluzione acquosa assume soltanto dopo parecchi giorni una colorazione marcata rosso rubino.

Pare dunque che sia necessaria nel nucleo pirrolico la presenza di un gruppo alcoolico o carbossietilico come nei casi di Feist perchè la formazione dei dipirril-alchil-metan derivati abbia luogo, o per lo meno sia di molto aumentata la reazionabilità dell'idrogeno libero.

Caratteristica di questi derivati è quella di avere punti di fusione elevati che però decrescono coll'aumentare del peso dell'aldeide; nei benzoil-derivati poi si nota un regolarità. che cioè per ogni atomo di carbonio in più nell'aldeide si ha una diminuzione nel punto di fusione di 13 gradi circa.

Bisdimetilbenzoilpirrilmetano	PF 257-58°	diff. 13°
Bisdimetilbenzoilpirrilmetilmetano	PF 244-45°	
Bisdimetilbenzoilpirriletilmetano	PF — —	diff. 26°=2 × 13
Bisdimetilbenzoilpirrilpropilmetano	PF 218° —	diff. 39°=3 × 13
Bisdimetilbenzoilpirrilbutilmetano	PF — —	
Bisdimetilbenzoilpirrilpentilmetano	PF — —	
Bisdimetilbenzoilpirrilesilmetano	PF 178-79°	

Inoltre è caratteristico il loro colore più o mono giallognolo, la loro solubilità negli acidii concentrati da cui riprecipitano inalterati.

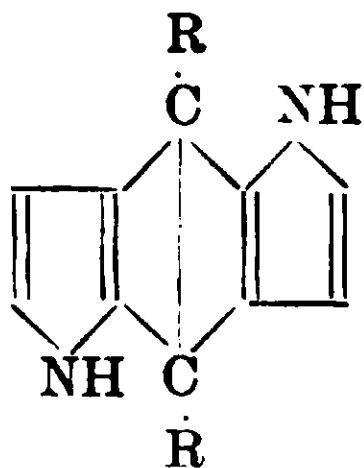
***

Da prove preliminari ho potuto notare che l'n-e l'α-metilpirrolo si condensano prontamente con l'aldeide formica dando dei

prodotti amorfi bianchi che vanno rapidamente colorandosi fino al rosso scuro. I due dimetilpirroli isomeri non forniscono alcun prodotto solido, mentre le soluzioni vanno colorandosi dal giallo al rosso rubino e rimangono perfettamente limpide. Invece l'etere α-metil-β-carbopirrolico sciolto in alcool dà dopo breve tempo un prodotto insolubile in forma di aghetti tenuissimi.

Questa è una conferma di ciò che ho esposto precedentemente, che cioè quando entrano in giuoco l'aldeide e il pirrolo in modo da fornire derivati più complessi, questi si formano di preferenza quando gli atomi di idrogeno in posizione α-β siano liberi. Della formazione di questi derivati mi occuperò in seguito dopo aver studiato il comportamento dei vari ossidanti e riducenti sui prodotti già descritti, e di essermi occupato delle loro scomposizione pirogenica che ho già incominciato a studiare.

Dirò inoltre che anche le dialdeidi del tipo del gliossal reagiscono sul pirrolo. Con esse dovrebbero formarsi dei derivati del

R
C NH
NH C
R

pirindolo la cui sintesi sarebbe di sommo interesse per la conoscenza delle materie coloranti del sangue di cui pare costituiscano il nucleo fondamentale. Anche di queste mi occuperò in seguito.

Parma, luglio 1911.

Osservazioni circa l'azione del Fluore in natura.

Nota I di U. ALVISI.

(*Giunta il 6 agosto 1911*).

Il Fluore nel filone minerale simmetrico « I tre Principi » presso Freiberg [1].

Lo studio della Chimica del Fluore non mi sembra ancora così esteso che non valga la pena di riprenderlo. ciò che intendo modestamente di fare contemplando il problema da un punto di vista nuovo: tenterò di seguire il Fluore nella sua storia naturale, cioè nelle rocce e ne' filoni accanto agli altri materiali che l'accompagnano, convinto che *le rôle* compiuto dal più energico de' metalloidi debba essere altissimo.

Dice L. De Launay nel suo classico trattato « La Science Geologique » [2]:

« On a, pendant longtemps regardé avec stupéfaction et comme « le produit de réactions mystérieuses ces magmas homogènes, où « plusieurs minéraux cristallisés avaient pris naissance en même « temps: il semblait que, pour réaliser un tel phénomène, la na- « ture eût dû faire intervenir un temps indéfini. des masses énor- « mes, des forces indéterminées. La riproduction d'un minéral, soit « dans nos produits d'usine artificiels, soit dans nos laboratoires, « était chose admise, mais non celle d'une véritable roche »,

Ho citato il brano c. s. perchè esprime anche il mio modo di pensare. Più che sintesi di rocce o riproduzione di minerali in laboratorio io mi proverò a seguire, più che sia possibile, *sistematicamente* il Fluore. là dove appunto il contatto delle sue combinazioni con altri minerali costituenti la roccia non può non avere del significato. Certo che per i lavori di questa specie allo sperimentatore, a prescindere dal punto di vista chimico, tre grandi condizioni possono mancare. la poca conoscenza delle *temperature* in cui accadono i fenomeni. quella delle *pressioni* e il *tempo*.

Come tutti sanno le due grandi sorgenti del Fluore sono la Fluorina e la Criolite. Siamo nel campo non solo mineralogico

[1] Vedi figura nel Trattato di Mineralogia di G. Tschermak. Trad. del Grattarola — P. Generale — Firenze. Succ. Le Monnier, 1883, pag. 265.

[2] Librarie Armand Colin, Paris, 1905, pag. 152.

ma petrografico. Ora questi materiali presentano le seguenti peculiarità:

a) non difficilmente (specie il 2°) fusibili. Di tale proprietà ha approfittato l'industria umana in metallurgia (la Fluorina fondente e scorificante, etc.).

b) spesso sono incassanti di filoni metalliferi, specie solforati.

(Per minerali di recente formazione: i composti solforati appaiono ne' blocchi *non geodici* e la fluorite, come agente mineralizzatore, ne' blocchi *geodici*) [1].

Vengono ora al 1° caso che intendo scegliere come piano de' miei studi: *al filone*: « i Tre Principi » che fin dal 1505 aveva attirata l'attenzione d'un dotto.

Giova riportare le parole con cui il De Launay descrive quel momento storico e le credenze sui filoni metalliferi [2].

« Il suffira.... de résumer les théories sur les filons metallifères, « exprimées en 1505 par un médecin et actionnaire de mines de « Freiberg en Saxe, dans le plus ancien traité d'exploitation mi- « nière qui ait été écrit, le Bergbüchlein de Calbus Fribergius.

« Suivant lui, les minerais métalliques sont produits par des « exhalaisons minérales, composées de soufre et de mercure, qui « viennent des profondeurs de la Terre et en émanent dans les fi- « lons et fentes, où elles sont transformées en minerais sous l'in- « fluence génitrice des astres.

« Certaines directions de filons se sont trouvées particulière- « ment favorables, parce que « l'influence du ciel était plus com- » modément recue ». Les divers minerais d'argent, d'or, d'étain... « sont bien caractérises par sa description etc.; mais les alluvione « d'or et d'étain sont considérées comme nées à la place méme où « on les trouve, dans les rivières et « particulièrement purifiées « par le flux et reflux des eaux ».

Ecco *schematicamente* come si può rappresentare *qualitativamente* il filone.

[1] Mi riferisco ad un'interessante nota del Prof. Ferruccio Zambonini — nella rivista « Natura » Vol. I, Fasc. I, Milano — novembre 1909.

I Minerali del monte Somma e del Vesuvio, pag. 9.

[2] Loc. citato pag. 52. L'A. trasse dal Daubrée ecc. A Freiberg c'è anche un filone asimmetrico (vedi Tschermak — loc. citato — pag. 264) senza Fluore.

A	Quarzo con poca blenda
B	Fluorite verde
C	Barite carnicina con poca blenda Poca marcasite
D	Calcite bianca (passante a drusa gialla) Poca marcasite
D	Calcite bianca (passante a drusa gialla) Poca marcasite
C	Barite carnicina con poca blenda Poca marcasite
B	Fluorite verde
A	Quarzo con poca blenda

S'intende ohe ie separazioni non possono essere oosì nette come per comoditá di apprezzamento ce le rappresentiamo abitualmente.

Ora venendo più direttamente alla genesi della disposizione sn indicata mi sembra intanto logico supporre che per azione dell'acido Fluoridrico sul materiale Siliceo e Calcareo siasi in prima fase formato del Fluosilicato di calcio.

Questa ipotesi resta avvalorata da un esempio di formazione recente, su cui (trattisi pure di tenui quantità, ma per me il fatto è significativo) ancora il tempo e l'acqua non hanno avuto campo di agire. Intendo parlare del Fluosilicato potassico dal nostro compianto Prof. Cossa scoperto, escritto a Vulcano. Con questo sale entrò in scena una nuova classe di Fluoridi.

Come seconda fase sono condotto ad ammettere la composizione del Fluosilicato di Calcio. Ma in che senso? Come si trova quarzo accanto a fluorite?

F. P. Treadwell [1] dice:

« Tutti i fluosilicati vengono decomposti a caldo in fluoruro « metallico e fluoruro silicico:

$$K^2SiF^6 = 2KF + SiF^4$$

« Il gas ohe si sviluppa intorbida l'acqua ecc. ».

[1] Trattato di Chimica analitica — Traduz. Ital. per cura del Dott. A. Miolati I volume — Anal. Qualitativa, pag. 318.

E tutti i trattati di Chimica analitica dicono così. Ma in *quali condizioni di operazione?* Per me l'interessante era di stabilire questo. E non per porre in dubbio nessuna asserzione, ma per sincerarsi, sono ricorso alla *prova pratica qualitativa* e *quantitativa* che passo a descrivere.

I.

In un crogiolo di platino, tenuto senza coperchio, perchè il materiale fosse più a contatto con l'aria, abbiamo calcinato fino al rosso vivo e finchè non si sviluppavano più vapori acidi, del $CaSiFl^6$.

a) Il gas svoltosi è HFl (saggio all'attacco del vetro e alla carta di fernambuco).

b) Il residuo della calcinazione presentasi al microscopio come un misto di masse trasparenti (fuse) con masse opache.

c) *Questo residuo*, trattato con ac. solforico conc. svolge HFl (saggio al vetro secco) e svolge $SiFl^4$ (saggio alla goccia d'acqua sospesa su vetrino).

d) *Questo residuo*, cede all'HCl caldo e conc. la calce (riconoscibile al saggio con ossalato ammonico eseguito secondo il solito sistema).

e) *Questo residuo*, disgregato a fusione con K^2CO^3 ecc. lascia ritrovare la silice in *soluzione*.

E' quindi una miscela di SiO^2 *e* $CaFl^2$.

II.

Perdita al fuoco (operando in crog. di platino c. s.) fino a *costanza* di peso.

Fluosilicato adoperato . . .	gr.	0,1125
Residuo dopo calcinazione . .	»	0,0866
Perdita	»	0,0259

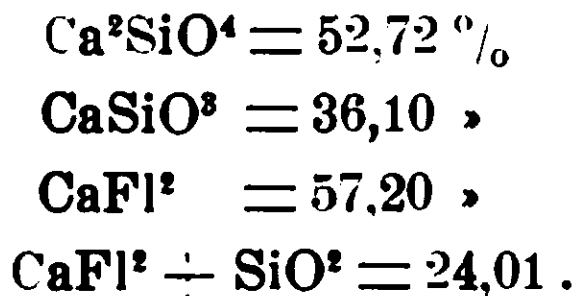
Perdita $^0/_0 = 23.02$.

In 2° esperimento si trovò 23,06.

(Si noti che la decomposizione è *molto lenta*).

Ora:

Perdita calcolata per un residuo costituito da

$$Ca_2SiO_4 = 52,72\ \%$$
$$CaSiO_3 = 36,10\ »$$
$$CaFl_2 = 57,20\ »$$
$$CaFl_2 + SiO_2 = 24,01\ .$$

Il saggio quantitativo conferma il qualitativo.

(Lo scarto dell'uno % era dovuto all'ossido di ferro, lieve impurezza del materiale).

In un articolo di M. Delafontaine ed Ed. Willm, riportato nel *Dizionario di Chimica pura ed applicata* del Wurtz ([1]), trattandosi del

$$K_2SiFl_6$$

e del suo comportamento al calore per via secca si legge:

« In vasi aperti, lo sviluppo del gas comincia prima della fu-
« sione del sale. Questo esige per decomporsi completamente un
« calore rosso a lungo sostenuto; il vaso nel quale si opera la tor-
« refazione, si copre tutt'intorno d'acido silicico, ohe vi aderisce
« con forza e che l'umidità dell'aria precipita in seguito alla de-
« composizione di SiF_4 ».

Ora: altra è la decomposizione per il calore del fluosilicato di potassio ed altra è quella del fluosilicato di calcio dal punto di vista termico ed elettrolitico.

Intanto in un sistema K_2SiFl_6 la tendenza alla decomposizione, con sviluppo di $SiFl_4$ sarà più intesa avendo il Fluoro più energia per combinarsi col potassio e sarà meno intesa in un sistema

$$CaSiFl_6$$

quindi il paragone con il K, che è più elettro positivo del calcio non è esatto (a parte le considerazioni termochimiche).

T. Scheerer e E. Drechsel, scaldando a 240° con l'aq. un miscuglio di $BaSO_4$ e CaF_2 osservarono la piccola produzione di cristalli, prismatici, piuttosto fusibili di

$$BaSO_4CaFl_2\ ([2]).$$

Similare combinazione si trova nel filone in esame, donde l'acqua, dopo reazione sparì di scena.

([1]) Ed. Vallardi Milano 1896, pag. 991 del vol I, parte II.

([2]) Journ. prakt. Chem. (2) tomo VII, pag. 63.

CONCLUSIONE.

Riserbandomi di proseguire nello studio della storia del filone, la cui temperatura di formazione certo deve essere stata superiore ai 240° e riserbandomi di proseguire per vedere i rapporti sopratutto fra il Fluoro e lo Zolfo, per intanto mi sembra *accennata* se non dimostrata la genesi dei corpi

$CaFl^2$ e SiO^2 e $BaSO^4CaFl^2$.

Li 5 agosto 1911. Laboratorio Chimico del R. Istituto Tecnico di Iesi.

Sulla disidratazione dei glicoli dell'anetolo e dell'isosafrolo.

Nota del dott. V. PAOLINI.

(Giunta il 23 agosto 1911)

Nel 1906, Paolini, Luzzi, e Balbiano ([1]), applicando all'isosafrolo $(CH_2O_2):C_6H_3.CH = CH.CH_3$ la reazione con l'acetato mercurico, da Balbiano e Paolini già studiata su parecchie olefine ([2]), osservarono che, a seconda delle condizioni di esperienza, prendeva origine ora il glicole corrispondente $(CH_2O_2):C_6H_3.CHOH.CHOH.CH_3 = C_{10}H_{12}O_4$, ed ora, invece, un'anidride di questo, $C_{10}H_{10}O_3$. Un'osservazione simile venne anche fatta da Bernardini e Balbiano, e da Cirelli e Balbiano, rispettivamente, per il metil-isoeugenolo ([3]) e per l'asarone ([4]), con la sola differenza che qui i due prodotti, cioè il glicole e la corrispondente anidride, si formavano simultaneamente, predominando ora l' uno (metilisoeugenolo), ora l'altro (asarone).

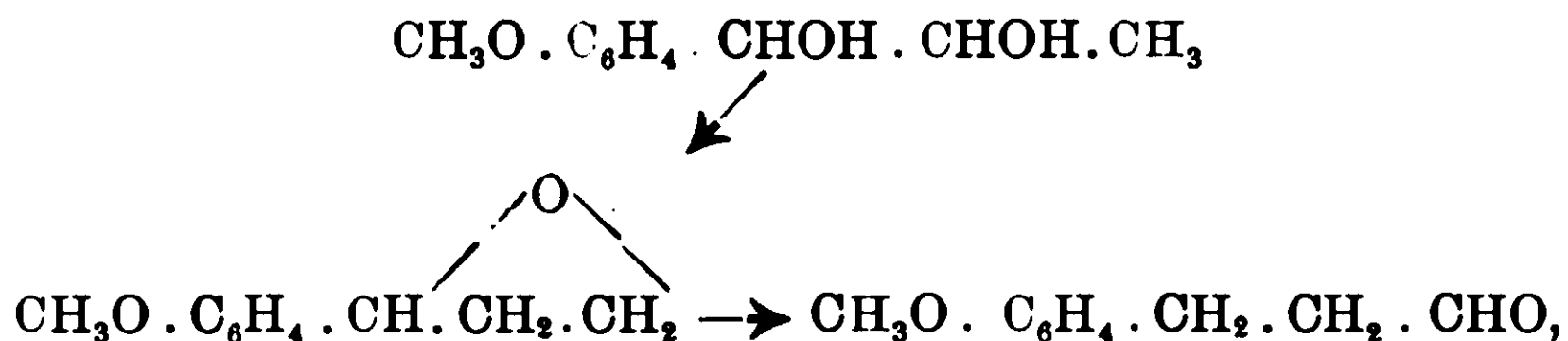
Questi prodotti anidridici, formati nell'azione diretta del solo acetato mercurico vennero subito riconosciuti come composti carbonilici, e furono isolati infatti dai detti Autori principalmente in forma di semicarbazoni. Ma, successivamente, alcuni dei detti composti carbonilici poterono venire isolati, già come tali, da Balbiano e Paolini ([5]) nell'azione del cloruro di zinco sui puri glicoli, e questi Autori credettero allora di poterli caratterizzare come al-

([1]) Gazz. chim. it., *36*, 268, (1906).
([2]) Gazz. chim. it., *36*, 251, (1906).
([3]) Gazz. chim. it., *36*, 276, (1906).
([4]) Gazz. chim. it, *36*, 281, (1906).
([5]) Gazz. chim. it., *36*, 291, (1906).

deidi. inquantochè i loro prodotti davano con l'acido benzol-solfo-idrossamico di Piloty la nota reazione Angeli-Rimini. Così, i liquido oleoso bollente a 135-140°$_{12mm}$. da loro ottenuto nella disidratazione del glicole dell'anetolo, fu caratterizzato come aldeide p.metossi-idrocinnamica:

$$CH_3O . C_6H_4 . CHOH . CHOH . CH_3$$

$$\swarrow$$

$$CH_3O . C_6H_4 . CH\overset{O}{\frown}CH_2 . CH_2 \longrightarrow CH_3O . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . CHO,$$

ed i prodotti ottenuti, analogamente. dai glicoli dell'isosafrolo e del metil-isoeugenolo, furono del pari interpretati come altrettante aldeidi idro-cinnamiche:

$$(CH_2O_2) : C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CHO \text{ (dall'iso-safrolo)}$$
$$(CH_3O)_2 : C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CHO \text{ (dal metil isoeugenolo).}$$

A un simile modo di vedere è però contrario il risultato avuto più recentemente da Tiffeneau e Daufresne [1], trattando il glicole dell'anetolo con acido solforico al 20 %. Infatti, il prodotto di questa reazione è un chetone. Ciò risulta in modo evidente dal fatto che i punti di fusione dell'ossima e del semicarbazone coincidono esattamente con quelli indicati da Wallach [2] per i corrispondenti prodotti dell'anisil-chetone $CH_3O . C_6H_4 . CH_2 . CO . CH_3$, e, ulteriormente, ancora da ciò. che il prodotto di Tiffeneau e Daufresne, nella reazione di Lieben, dà jodoformio e acido metossi-fenil-acetico $CH_3O . C_6H_4 . CH_2 . COOH$, mentre, trattato con ossido di argento, fornisce soltanto acido anisico, lo stesso acido, cioè, avuto da Wallach nell'ossidazione dell' anisil-chetone con ipobromito sodico. Inoltre, il prodotto di Tiffeneau e Daufresne deve anch'essere esclusivamente chetonico, giacchè non dà alcuna colorazione col reattivo di Schiff per le aldeidi.

Ora, a proposito di così stridente divergenza fra gli Autori francesi e quelli italiani sopra citati, occorre subito dire che Balbiano e Paolini. (loc. cit., pag. 291) avevano anche considerata la possibilità che i prodotti di disidratazione dei loro glicoli fossero

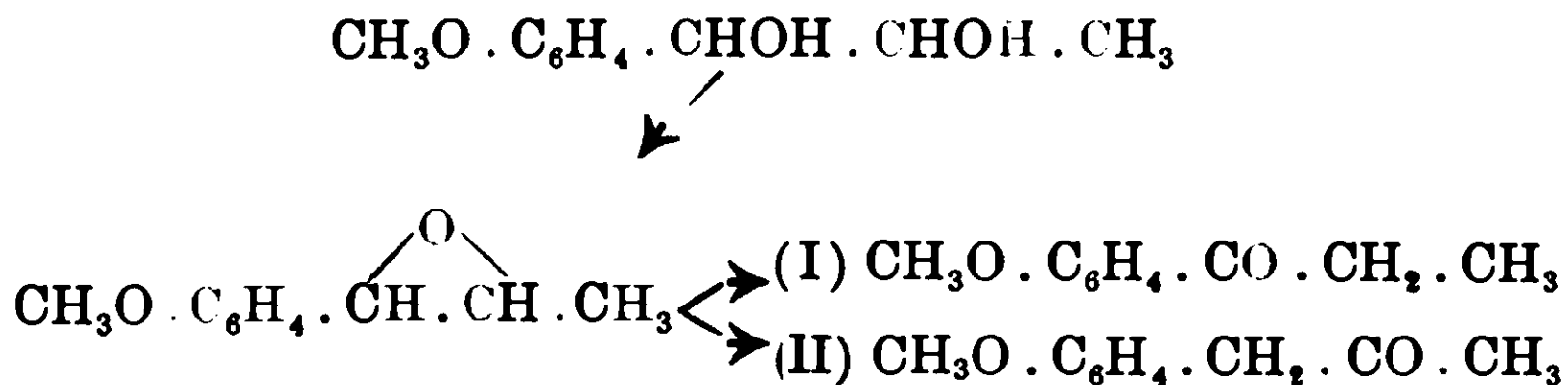
(1) Compt. rend. *144*. 1354 (1907).

(2) Annalen, *332*, 317. (1904).

dei chetoni: p. es., che il prodotto dall'anetolo fosse etil-anisil-chetone (I), oppure anisil-acetone (II):

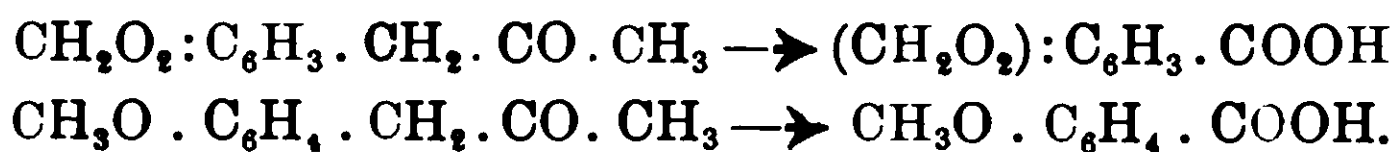
$$CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, CHOH \,.\, CHOH \,.\, CH_3$$

$$\downarrow$$

$$CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, \overset{O}{\widehat{CH \,.\, CH}} \,.\, CH_3 < \begin{matrix} \rightarrow \text{(I)}\ CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, CH_3 \\ \rightarrow \text{(II)}\ CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, CH_3 \end{matrix}$$

Soltanto, si concluse allora per la natura aldeidica di quei prodotti avuto riguardo al fatto che essi davano la reazione Angeli-Rimini, la quale, come è noto, appartiene esclusivamente alle aldeidi.

Tale conclusione era però logicamente erronea chè si estendeva più di quanto non consentissero i risultati delle esperienze. Il solo fatto di avere constatato la reazione Angeli-Rimini, sopra prodotti con punto di ebollizione compreso per lo più fra cinque gradi, non poteva invero autorizzare a ritenere quei prodotti come pure aldeidi; e finchè sopra di essi non si fosse fatta altra analisi che quella elementare, o altra reazione all'infuori di quella con la idrossilammina o con la semicarbazide, è proprio evidente che la simultanea coesistenza di chetoni (isomeri con quelle aldeidi) non poteva logicamente escludersi. Tanto meno sarebbe poi da parlarsi di un prodotto *esclusivamente aldeidico*, quando si consideri, da un canto, che la reazione Angeli-Rimini, applicata ai prodotti di disidratazione di Balbiano e Paolini, ne lasciava sempre inalterata una quantità notevole, e dall' altro, che la ossidazione, p. es., dei supposti prodotti aldeidici dall' isosafrolo e dallo anetolo, lungi dal condurre ai corrispondenti carboacidi, con lo stesso numero di atomi di carbonio, ossi-metilen-idrocaffeico, e, rispettivamente, p. metossi-idrocinnamico, forniva, inverosimilmente, solo gli acidi piperonilico e anisico, proprio quelli, cioè, che appunto si ottengono, secondo Wallach (loc. cit., pagg. 325 e 333), nella ossidazione dei chetoni, isomeri con le aldeidi anzidette:

$$CH_2O_2 : C_6H_3 \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, CH_3 \longrightarrow (CH_2O_2) : C_6H_3 \,.\, COOH$$

$$CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, CH_3 \longrightarrow CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, COOH.$$

Avuto riguardo a tutto ciò, e tenendo altresì conto che le condizioni adottate da Tiffeneau e Daufresne per la disidratazione

del glicole dell'anetolo (riscaldamento con acido solforico al 20 %) non coincidono con quelle sperimentate da Balbiano e Paolini (riscaldamento a 130-140° con cloruro di zinco), l'idea più ovvia sulla natura dei prodotti ottenuti da questi ultimi sarebbe quella che essi non rappresentino nè dei puri chetoni, nè delle pure aldeidi, ma soltanto delle mescolanze di composti aldeidici e di composti chetonici, sulle quali però, data la loro isomeria, non può la sola analisi elementare fare sorgere alcun sospetto.

Viceversa, Balbiano, in risposta al citato lavoro di Tiffeneau e Daufresne, ha creduto (¹) di dovere insistere nella primitiva veduta di Balbiano e Paolini, sostenendo che il prodotto di disidratazione dei due glicoli, α e β, dell'anetolo, anche se ottenuto mediante acido solforico al 20 %, è unicamente aldeide p.metossi-idrocinnamica. Egli muove finanche agli Autori francesi l'appunto di non avere applicato al loro prodotto la reazione Angeli-Rimini, giacchè allora essi « si sarebbero accorti che l'interpretazione, da loro escogitata, « della reazione, non regge all'esperienza, perchè il prodotto di di- « sidratazione non è un *chetone*, ma un'*aldeide* ».

Se, per le ragioni sopra discusse, io avrei già nel 1906 inclinato a considerare i prodotti miei e di Balbiano soltanto come miscugli di aldeidi e chetoni, tanto meno potevo ora condividere il modo di vedere di Balbiano, osservando, che il ragionamento su cui esso si fonda è logicamente difettoso, e che egli trascura d'altronde alcuni fatti, già resi noti da Wallach e dagli stessi Tiffeneau e Daufresne, nei quali fatti si contiene la prova migliore che il suo prodotto (di disidratazione) dai glicoli dell'anetolo è sostanzialmente anisil-chetone. Così Balbiano, con i suoi recenti tentativi (loc. cit.), del resto infruttuosi, diretti ad ottenere sinteticamente l'aldeide p.metossi-idrocinnamica (che dovrebbe essere identica col suo prodotto di disidratazione), mostra di ignorare che questa aldeide era stata già ottenuta da Fourneau e Tiffeneau (²). Ed è invece ben degno di nota che il semicarbazone di questa aldeide fonde a 184°, laddove il semicarbazone ottenuto da Balbiano dai suoi prodotti di disidratazione fonde solo a 175-176°. Tiffeneau e Daufresne non hanno mancato di rilevare questa discrepanza,

(¹) R. A. L., XVII, 259 (1908).
(²) Comp. Rend., *141*, 662 (1905).

giacchè anche nel lavoro di Balbiano e Paolini si trovava indicato, per il semicarbazone suddetto, presso a poco lo stesso punto di fusione, cioè 174-175° ; ed anzi. Tiffeneau e Daufresne aggiungono che un tal punto di fusione è invece quello stesso indicato nella letteratura per il semicarbazone dell'anisil-chetone. Ma oltre a ciò. la p.metossi-idrocinnamaldeide di Fourneau e Tiffeneau, ossidata da Daufresne [1] con ossido d'argento, fornì il corrispondente carboacido a C_{10}, fusibile a 101°. e non acido anisico. mentre, nelle medesime condizioni, il prodotto di disidratazione di Tiffeneau e Daufresne diede soltanto acido anisico. E soltanto acido anisico avevano parimenti ricavato Balbiano e Paolini nel trattamento analogo della loro supposta aldeide con ossido d'argento (loc. cit., pagina 295).

A questi risultati sperimentali Balbiano non contrappone recentemente nè alcun fatto nuovo, nè alcuna parola di critica, e soltanto egli crede di poter concludere che « il prodotto di disi« dratazione dei glicoli derivanti dall' anetolo è un aldeide, ed è « l'unico prodotto che si forma », valendosi del seguente ragionamento. Dopo avere applicato al suo prodotto la reazione Angeli-Rimini, rimane indietro una sostanza di natura carbonilica, la quale si può facilmente ricuperare sotto forma di semicarbazone. Questo semicarbazone ora ottenuto fonde identicamente a 175-176°. come quello che si ricava dal prodotto non ancora trattato con acido di Piloty, e perciò, esso è, secondo Balbiano, il semicarbazone dell' aldeide. Infatti — egli aggiunge — anche l' olio, di natura carbonilica, che si ricupera, per estrazione con etere, dal liquido in cui avvenne la reazione Angeli-Rimini, anche quest'olio, che dà semicarbazone fusibile a 175-176°, se viene trattato con acido di Piloty, fornisce, pur esso, acido idrossammico. È però molto facile vedere dove si nasconde il sofisma. Supposto infatti che il prodotto di Balbiano sia in maggior parte anisil-chetone, e solo in piccola parte l' aldeide isomera, p.metossi-idrocinnamica ; e ammesso, inoltre, che una parte dell' aldeide possa sfuggire una prima volta — specialmente per il modo di operare — alla reazione Angeli-Rimini, il risultato non sarebbe diverso da quello che infatti ottiene Balbiano. Dopo che una parte dell' aldeide avrebbe reagito

[1] Comp. Rend., *144*, 1356 (nota).

con l'acido del Piloty, rimarrebbe indietro tutto il chetone, ancora commisto tuttavia ad una certa quantità di aldeide, e da questo olio residuale si avrebbe per ciò reazione tanto con la semicarbazide quanto con l'acido del Piloty. Il fatto che il semicarbazone di Balbiano, comunque preparato, o direttamente dall'olio di partenza, o da quello riottenuto dopo trattamento con acido di Piloty, e cristallizzato anche frazionatamente, mostra sempre il p. f, 175° 176°, che è quello del semicarbazone dell'anisil-chetone, non ha nulla di strano, se l'aldeide contenuta nel prodotto di Balbiano è solo in piccola quantità, e se il suo semicarbazone non è così insolubile come quello dell'anisil-chetone.

Ognuno vede che, per potersi venire alla conclusione che Balbiano ha già tratto dalle sue esperienze, la reazione Angeli-Rimini non andava applicata solo all'olio che si ricupera. per estrazione con etere, dopo un primo trattamento con acido di Piloty, ma, principalmente, al prodotto carbonilico ricavabile dall'idrolisi del semicarbazone fondente a 175-176°. Solo avendo reazione positiva su questo prodotto, si sarebbe potuto legittimamente affermare che il composto carbonilico, a cui corrisponde un tal semicarbazone, è un'aldeide. Diversamente, non è affatto da escludere che nel prodotto di partenza, così come nell'olio ricuperato dopo trattamento con acido di Piloty, coesistano in ogni caso *due* diverse sostanze: una aldeidica, che dà la reazione Angeli-Bimini, ed una, chetonica, che fornisce un semicarbazone fusibile a 175-176°. E poichè, dunque, la natura aldeidica del prodotto di Balbiano non può ragionevolmente fondarsi che soltanto sulla reazione positiva con l'acido del Piloty, e non su quella con la semicarbazide, così, lo insieme dei lavori francesi ed italiani anzidetti tenderebbe piuttosto a discreditare la reazione Angeli-Rimini; giacchè, in chi pensi che il prodotto di disidratazione avuto da Balbiano, e che egli considera come aldeidico, in quanto reagisce con l'acido di Piloty, sia stato ottenuto dal glicole dell'anetolo, proprio nelle condizioni nelle quali Tiffeneau e Daufresne hanno dimostrato. e inoppugnabilmente, che si forma invece anisil-chetone, può, seppure, non formarsi la convinzione, almeno nascere il sospetto che la bella reazione di Angeli non sia esclusiva delle aldeidi, ma appartenga anche a qualche chetone.

Essendo interessato alla presente quistione come antico colla-

boratore di Balbiano, e non credendo, dopo quanto ho sopra discusso, di potere integralmente accettare la conclusione sulla quale egli di recente e da solo ha invece insistito, mi sono proposto il còmpito di esaminare più da vicino la natura dei prodotti carbonilici che, in varie condizioni, si ottengono disidratando i glicoli dell'anetolo e dell'isosafrolo.

E come si vedrà dalle esperienze che passo subito a riferire, ho potuto così eliminare ogni dubbio riguardo alla validità della reazione Angeli-Rimini, e chiarire d'altro canto la discrepanza fra i risultati di Tiffeneau e Daufresne e le conclusioni di Balbiano.

ESPERIENZE.

Glicol dell' isosafrolo — Questo glicol fu ottenuto con buon rendimento (50 % circa), facendo reagire sull'isosafrolo una soluzione acquosa di acetato mercurico nelle condizioni già descritte da Paolini, Luzzi, e Balbiano (l. c., pag. 273).

Per la depurazione del prodotto grezzo, trovai tuttavia più conveniente, dopo averlo estratto con etere, distillarlo senz'altro a pressione ridotta: passa così a $205^{\circ}_{12\,mm}$. un olio appena giallognolo che tosto solificava, e che, cristallizzato dall' etere, fondeva esattamente a 102° [1].

Quanto alla disidratazione di questo glicol, essa venne da me realizzata deliberatamente in tre diverse condizioni sperimentali, ed è appunto in base a questa ricerca sistematica che io posso dare una spiegazione adeguata della divergenza fra i risultati di Tiffeneau e Daufresne e quelli di Balbiano.

Disidratazione per ebollizione con acido solforico al 20 %.

Gr. 15 di glicol puro fusibile a 102° e 50 cm³ di acido solforico al 20 % furono mantenuti all'ebollizione per la durata di quattr'ore; quasi subito si separò al fondo un olio giallastro, che, estratto

[1] Con questa tecnica, nella quale, a differenza di quella seguita da Paolini, Luzzi e Balbiano, interviene prima una distillazione, il glicole cristallizzato risulta affatto esente di mercurio metallico. Infatti, nella distillazione il mercurio finamente suddiviso che aderisce al prodotto grezzo (e che nella sua cristallizzazione diretta dall' etere o dal benzolo rimane sospeso nel solvente o attraversa il filtro) passa anch' esso insieme col glicol, ma si raduna nel collettore in piccole goccioline di aspetto metallico che nella cristallizzazione rimangono indietro.

con etere e distillato a pressione ridotta, passò in massima parte a $155-160^{\circ}{}_{12\ mm}$.

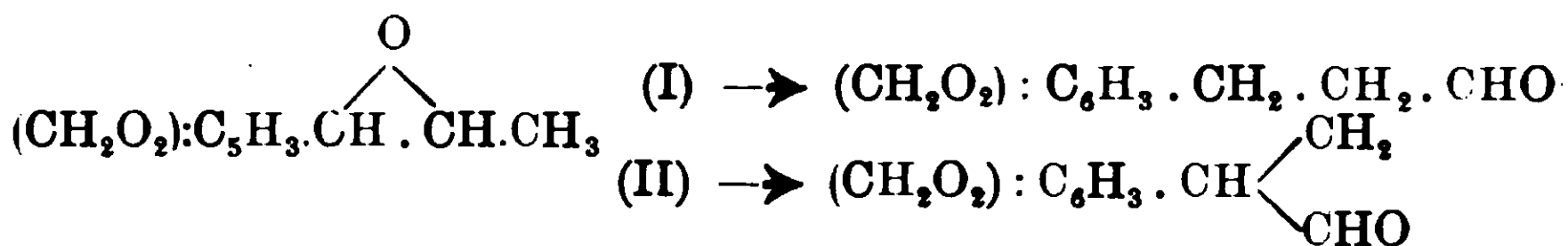
Questo prodotto, che, per la sua composizione (rispondente alla formula $C_{10}H_{10}O_3$) e per il suo contegno, corrisponde a quello già ottenuto da Paolini. Luzzi, e Balbiano nella disidratazione del glicol su detto con cloruro di zinco a 110°. contiene veramente un'aldeide $C_{10}H_{10}O_3$, ma in massima parte è costituito da un chetone isomero. L'aldeide si riconosce subito dal fatto che il prodotto di disidratazione reagisce con l'acido del Piloty, ma la sua scarsa quantità (5 °/₀ circa) si deduce anche subito dal bassissimo rendimento in acido idrossammico, il quale rendimento scarso non è imputabile ad una reazione incompleta dell'aldeide col detto acido di Piloty, bensì unicamente al fatto *che il prodotto principale della disidratazione è invece un chetone.*

A gr. 1 del prodotto bollente a $155-160^{\circ}{}_{12\ mm}$. venne applicata la reazione Angeli-Rimini, sciogliendo l'olio in alcool assoluto ed aggiungendo successivamente, con la tecnica consueta, 10 cmc. di idrato potassico normale e gr: 1 di acido del Piloty. Dopo riposo di 24 ore, si distillò la maggior parte dell'alcool, ed estraendo allora con etere il liquido acquoso, in seno al quale si era depositato un olio giallo-rossastro. si ricavò in quantità assai vicina a quella del prodotto di partenza impiegato, un liquido che fu facile caratterizzare come *piperonil-acetone* nel modo che sarà più oltre indicato.

Quanto all'acido idrossammico corrispondente all'aldeide suddetta $C_{10}H_{10}O_3$ esso venne isolato nel modo solito. Il liquido alcalino di sopra, liberato dall'etere disciolto per breve riscaldamento a bagno maria, venne leggermente acidificato con acido acetico, e addizionato quindi di un leggero eccesso di soluzione satura di acetato di rame. Si separò allora un precipitato leggiero, di colore verde pallido, che, dopo lavaggio con acqua, alcool ed etere, e completo essicamento all'aria, pesava gr. 0,09 e corrispondeva perciò ad un contenuto di aldeide del 5 °/₀ circa.

Gr, 4,5. circa di sale di rame secco proveniente dal trattamento di circa 40 gr. dell'olio suddetto. furono sospesi in alcool assoluto, e decomposti con acido solfidrico: evaporato l'alcool nel vuoto, rimase l'acido idrossammico in piccole scagliette cristalline, che. purificate da un misto di alcool ed etere, fondevano nettamente a 172°.

Siccome l'ossido del glicol suddetto, per trasposizione, potrebbe dar luogo teoricamente a due diverse aldeidi:

$$(CH_2O_2){:}C_5H_3.\overset{\displaystyle O}{\overbrace{CH\,.\,CH}}.CH_3 \quad \begin{array}{l} \text{(I)} \longrightarrow (CH_2O_2):C_6H_3\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CHO \\ \text{(II)} \longrightarrow (CH_2O_2):C_6H_3\,.\,CH\!\begin{cases} CH_3 \\ CHO \end{cases} \end{array}$$

così restava ancora da chiarire quale si fosse infatti formata.

A questo fine ho applicato la reazione Angeli-Rimini anche all'aldeide (II) già ottenuta da Bougault, e poichè ho ricavato un acido idrossammico diverso dal precedente, fusibile a 136°, devo per esclusione attribuire alla mia aldeide $C_{10}H_{10}O_3$ la struttura I di derivato idrocinnamico.

Disidratazione con cloruro di zinco. — Per questa reazione adottai in massima il procedimento già descritto da Paolini. Luzzi, Balbiano (l. c. pag. 296) con la sola differenza di riscaldare a 130° invece che a 110°. Il rendimento in anidride in questo caso fu alquanto più scarso (30 %) che nella disidratazione testè descritta con acido solforico al 20 %; pur nondimeno, la natura del prodotto così ricavato risultò affatto coincidente. Nella reazione con l'acido del Piloty il rendimento in acido idrossammico corrispose pure, a un dipresso, a un contenuto di aldeide del 5 %, mentre la massima parte dell'olio rimase inalterata, e potè anch'essa venire caratterizzata come piperonil-acetone (vedi sotto).

Disidratazione per riscaldamento con acido solforico al 20 % — Gr. 15 di glicol puro fusibile a 102° e 50 cm³ di H_2SO_4 al 20 % furono mantenuti su bagno maria a 80-90° per la durata di 2-3 ore. Si separò tosto un olio dapprima incoloro, poi appena giallognolo, che estratto con etere, e distillato a pressione ridotta, passò quasi intieramente fra 150-155° $_{12mm.}$ [1]. Questa frazione era infatti intieramente costituita dal piperonil-chetone $(CH_2O_2){:}C_6H_3.CH_2.CO.CH_3$.

Essa non dava la reazione Angeli-Rimini, e, trattata con idros-

[1] Verso la fine della distillazione, la temperatura s'innalzò rapidamente e intorno a 260° passarono poche goccie di un olio incoloro che tosto solidificò in piccoli aghi bianchi fusibili a 218°. Una piccola quantità di simili cristalli si era del resto già separata per solo riposo anche dall'estratto etereo suddetto: probabilmente trattasi qui di un prodotto polimero, ma poichè esso si forma dal glicol con rendimento molto scarso (in tutto 5 %) non fu da me ulteriormente studiato.

silammina e semicarbazide mi fornì due prodotti fusibili, rispettivamente a 87° e a 163°, ai punti cioè che sono indicati dal Wallach [1] per l'ossima e per il semicarbazone del piperonil-acetone.

A maggiore conferma di ciò, il semicarbazone fusibile a 163° venne idrolizzato per ebollizione con acido cloridrico al 10 %; il prodotto carbonilico così rigenerato corrispondeva in tutti i suoi caratteri al piperonil-acetone del Wallach:

Prodotto dal semicarbazone	Piperonil-acetone del Wallach
Liquido incoloro con debole odore aromatico	Liquido con odore soltanto debole
P. eb. $151^0_{10\,mm.}$	P. eb. $156^0_{12\,mm.}$
d^{20^0} 1,205	d^{20^0} 1.203
$n_D^{15^0}$ 1.5428	$n_D^{20^0}$ 1,543

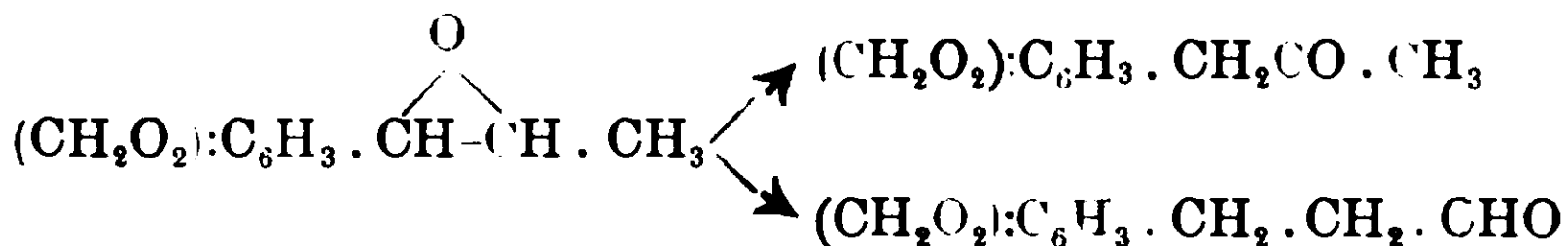
Oltre a ciò, per ossidazione con ipobromito sodico, a bassa temperatura, vale a dire nelle condizioni adottate dal Wallach (l. c. pag. 133), esso mi fornì con buon rendimento gli stessi prodotti indicati da questo Autore, cioè, acido piperonil-acetico fondente a 128°, e acido piperonilico fusibile a 228°.

Dalle proprietà ora indicate mi fu pure facile caratterizzare come piperonil-acetone anche la massima parte del prodotto ottenuto nella disidratazione del glicol dell'isosafrolo con acido solforico al 20 % bollente, o con cloruro di zinco a 130°, e precisamente quella che, come sopra ho menzionato, non reagiva con l'acido del Piloty.

A questo fine il prodotto della disidratazione soluzione bollente a 155^0-$160^0_{12\,mm.}$ venne trattato in sol. alcoolica (convenientemente alcalinizzata con KOH) con un lieve eccesso di acido del Piloty; dopo riposo di 24 ore, si distillò l'alcool, e si estrasse con etere il liquido acquoso. L'olio così ricuperato possedeva all'incirca lo stesso punto di ebollizione di prima, ma non reagiva più con l'acido del Piloty: di esso venne preparato allora il semicarbazone, e da quest'ultimo venne infine rigenerato per idrolisi con acido cloridrico al 10 % un prodotto bollente a $151^0_{10\,mm.}$ che non dava la reazione Angeli-Rimini ed era costituito da puro piperonil-acetone.

[1] Annalen *332*, pag. 317 (1904).

Dall'insieme delle mie esperienze relative al glicol dell'isosafrolo, io sono dunque autorizzato a concludere, che la trasformazione della sua anidride in un composto carbonilico vero e proprio

$$(CH_2O_2):C_6H_3 . \overset{O}{\widehat{CH-CH}} . CH_3 \begin{cases} \nearrow (CH_2O_2):C_6H_3 . CH_2CO . CH_3 \\ \searrow (CH_2O_2):C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CHO \end{cases}$$

a somiglianza di altre trasposizioni isomeriche, al variare delle condizioni di temperatura, può avere un andamento leggermente diverso; non di meno, ancora quando il chetone non è l'unico prodotto della reazione, esso rimane pur sempre il prodotto principale.

La stessa cosa deve evidentemente pensarsi anche per ciò che riguarda l'anidrificazione dei glicoli dell'anetolo. Avendo io disidratato il β glicol per semplice riscaldamento a 80-90° con acido solforico al 20 %, ho ottenuto, come Tiffeneau e Daufresne, un prodotto che è da considerarsi come puro anisil-chetone.

Esso non dà la reazione Angeli-Rimini, e, d'altronde, l'ossima e il semicarbazone di questo prodotto fondono, rispettivamente, a 65°-66°, ed a 175°, vale a dire esattamente ai punti indicati nella letteratura per i corrispondenti prodotti dell'anisil-chetone.

Il fatto però, che, per prolungata ebollizione dei glicoli dell'anetolo con acido solforico al 20 %, Balbiano ha ottenuto (come già Paolini, Luzzi, e Balbiano nella disidratazione con cloruro di zinco a 110°) un prodotto che dà la reazione Angeli-Rimini, indica che anche in questo caso, come in quello da me sistematicamente studiato del glicol dell'isosafrolo, si forma con l'innalzarsi della temperatura di reazione, anche una certa quantità di aldeide.

Solo, dopo quanto io ho superiormente discusso, devesi assolutamente ritenere, che, pure in questo ultimo caso, è il chetone il prodotto preponderante.

A questo proposito ricorderò ancora una volta che il semicarbazone di Balbiano, in qualunque modo preparato dal prodotto di disidratazione dei glicol dell'anetolo, e cioè, o direttamente da questo, o dopo avere a questo applicata anche più volte la reazione Angeli-Rimini, e cristallizzato o no frazionatamente, fonde invariabilmente a 175-176° come quello dell'anisil-chetone, e non

invece a 184°, come Fourneau e Tiffeneau già avevano trovato per il semicarbazone dell'aldeide p.metossi-idrocinnamica.

Da ciò si desume subito che anche nel prodotto di disidratazione ottenuto da Balbiano, e da lui erroneamente considerato come sola aldeide p.metossi idrocinnamica, il contenuto di aldeide deve essere abbastanza scarso, tanto da aversi per il prodotto con la semicarbazide senz'altro il punto di fusione 175°, proprio al semicarbazone dell'ansiil-chetone.

E se la relazione Angeli-Rimini applicata da Balbiano al suo prodotto di disidratazione non gli diede il rendimento da lui atteso, ciò è pure da attribuirsi principalmente al medesimo fatto, al fatto, cioè, che quel prodotto, lungi dal rappresentare la pura aldeide p.metossi-idrocinnamica, è costituito invece, in modo preponderante, dail'anisil-chetone.

Sopra gli alcooli tanacetilici isomeri [1].

Nota del dott. V. PAOLINI.

Come indica il titolo della presente Nota, esiste più di un alcool tanacetilico. Nel 1892, Wallach [2] isolava dall'olio essenziale di thuja una frazione di natura chetonica, il « thujone », e, riducendo questo con sodio ed alcool etilico, otteneva una sostanza bollente a 210-212°, della composizione $C_{10}H_8O$, l'« alcool tujlico ». Quasi nel medesimo tempo, un alcool secondario rispondente alla stessa formula veniva ottenuto da Semmler [3], trattando nello stesso modo un chetone isolato pure dall'olio essenziale di tanaceto, ossia, riducendo il « tanacetone » ; e, successivamente, « alcool tanacetilioo » veniva pure ottenuto dallo stesso Autore per riduzione del sabinolo con sodio e alcool amilico [4], e da Haller e Martine [5] per riduzione del tanaoetone secondo il metodo di Sabatier. Non occorre poi dire che si è scoperto alcool tanacetilico in diversi olii eterei, sia allo stato

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

(2) Annalen, *272*. 109 (1892).

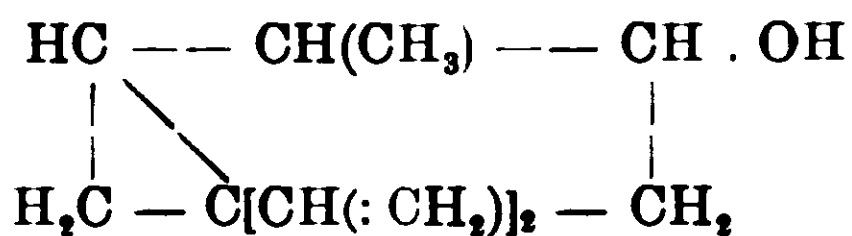
(3) Berichte. *25*, 3344 (1892).

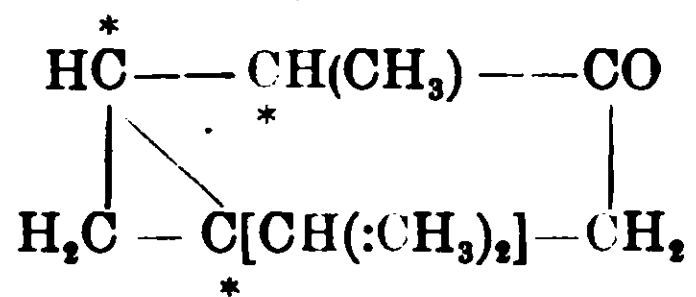
(4) Berichte, *33*, 1459 (1900).

(5) Compt. rend. *140*, 1298 (1905).

libero, sia sotto forma di eteri composti (acetico, isovalerianico. e probabilmente, anche palmitico) (1); ed infatti, avuto riguardo alla diffusione del corrispondente composto chetonico. il tanacetone, lo stato naturale dell'alcool tanacetilico appare ovvio, essendo tale alcool, nell'attività fisiologica delle piante, semplicemente un precursore del tanacetone (2).

Questi alcooli tanacetilici di diversa provenienza mostrano tutti le proprietà di altrettanti alcooli secondarli; p. es., ossidati con acido cromico rigenerano tanacetone, ed il loro contegao è tale che ad essi, specialmente per le ricerche di Semmler (3), devesi attribuire la formula di struttura seguente:

$$\begin{array}{lll} HC & — CH(CH_3) — & CH\ .\ OH \\ | \diagdown & & | \\ H_2C & — C[CH(:CH_2)]_2 — & CH_2 \end{array}$$

Ma, dalla sola ispezione di questa formula, si comprende subito ohe vi può essere tutta una serie di alcooli tanacetilici strutturalmente identici, e pur fisicamente isomeri. Una cosa simile può già prevedersi per il corrispondente composto chetonico, per il tujone. nel quale, secondo la formula di Semmler ormai generalmente accettata, sono contenuti ben tre atomi di carbonio asimmetrici:

$$\begin{array}{lll} \overset{*}{HC} & — \overset{}{CH}(CH_3) — & CO \\ | \diagdown \quad * & & | \\ H_2C & — \underset{*}{C}[CH(:CH_3)_2] — & CH_2 \end{array}$$

E infatti, da ricerche recenti di Wallach (4), risulta che in realtà esistono almeno due tanacetoni fisicamente isomeri, un α-tujone, levogiro, ed un β-tujone, destrogiro; entrambi questi isomeri (che

(1) Schimmel e Co, Sch. 1897, I, 51; Jeancard e Satie. Bl, III, *31*, 478 (1904).

(2) Specialmente dalle osservazioni di Charabot (Compt, rend. *130*, 923; B'. III, *23*, 474. 1900) a questo riguardo risulta infatti, che, in generale, in una prima fase, nel periodo, cioè, più rigoglioso dell'assimilazione e dell'accrescimento, ha luogo, nelle parti verdi della pianta, la formazione degli alcooli terpenici e di quei prodotti di trasformazione che si formano da essi per eliminazione di acqua (eteri composti, e terpeni). La formazione di aldeidi e di chetoni avviene iu un secondo periodo dell'attività vitale, allorchè i processi respiratorii prevalgono su quelli di assimilazione.

(3) Berichte, *25*, 3344; *27*, 895; *33*, 275; cfr. inoltre W. Semmler, *Die aetherischen Oele*, III Bd. pag. 143 (1906).

(4) Annalen, *336*, 247 (1904).

non sono nemmeno antipodi ottici) si accompagnano tanto nell'olio di tuja che in quello di tanaceto, con la sola differenza che nel primo prevale l'α-tujone, nel secondo il β, ma l'uno e l'altro sono nettamente caratterizzabili dai rispettivi semicarbazoni, ed in parte anche reciprocamente trasformabili.

In conseguenza di ciò, deve sembrare ovvio che un alcool tanacetilico il quale provenga, indifferentemente, dalla riduzione del chetone dell'olio di tuya o del chetone dell'olio di tanaceto, sia una miscela di almeno due alcooli tuilici, uno levogiro, l'altro destrogiro, senza tener conto che nella riduzione si viene a formare ancora un atomo di carbonio asimmetrico. A parer mio, già i caratteri fisici dell'alcool tanacetilico di varia provenienza avrebbero potuto suggerire un'idea simile. Così, ad es., i diversi Autori non dànno numeri coincidenti per la densità e per il punto di ebollizione, e la discrepanza è specialmente notevole per ciò che riguarda la deviazione ottica, avendosi infatti per il potere rotatorio dell'alcool tanacetilico valori discordi, oscillanti da un minimo $[\alpha]_D = + 45°,57'$ (Kondakow, Chem. Ztg. *26*, 721 (1902), a un massimo $[\alpha]_D = 69°,49'$ (Tschugaeff, Berichte *33*, 3118, 1900). Un fatto simile deve subito indicare che i varii prodotti, se anche esattamente rispondenti alla formula $C_{10}H_{18}O$, non sono del tutto puri, e l'impurezza potrebbe, con ogni probabilità, essere rappresentata p. es. da un alcool isomero, anch'esso otticamente attivo, ma sinistrogiro, o meno fortemente destrogiro.

Del resto, anteriormente alla ricerca testè cennata di Wallach, il Semmler [1] aveva già osservato che per ossidazione dell'alcool tanacetilico non si ritorna al medesimo tanacetone di partenza, bensì ad un isomero fisico di esso, con potere rotatorio più basso. L'Autore interpretò la sua osservazione supponendo nel prodotto di riduzione del tanacetone la coesistenza di alcooli tanacetilici isomeri, e questa ipotesi ha ricevuto poco tempo dopo, da più lati, una conferma sperimentale dalle ricerche di Tschugaeff [2] sui tujoni. Facendo agire sul sale sodico dell'alcool tanacetilico (dal tanacetone) solfuro di carbonio e joduro di metile, Tschugaeff ottiene un derivato xantogenico, come sciroppo un po' colorato in azzurro,

(1) Berichte, *34*, 708 (1901).
(2) Berichte, *33*, 318; *34*, 2276; *37*, 1481 (1900-1904).

che non si può avere allo stato cristallizzato, e che deve però costituire nn miscuglio di due xantogenati, perchè nella sua distillazione secca prendono origine due diversi idrocarburi terpenici (in cui è rimasto intatto il nucleo tanacetonico), un tanacetone levogiro (α), ed un tanacetone isomero destrogiro (β).

Ad onta di ciò, nella letteratura dell'alcool tujlico non si trova menzionato alcun tentativo diretto alla separazione dei due alcooli isomeri dai quali, per lo meno, dovrebbe risultare il prodotto di riduzione del tujone (il chetone dall'olio di tuja) e, rispettivamente, del tanacetone (il chetone dall'olio di tanaceto).

Come è noto dalle esperienze di Arth col mentolo [1], e di Stephan col geraniolo [2], un metodo particolarmente adatto alla depurazione degli alcooli terpenici è quello che si vale della loro eterificazione con anidride ftalica. Dai ftalati (acidi), per saponificazione, si ricavano gli alcooli puri. Ora è curioso osservare che questo metodo trovasi indicato in Semmler [3] anche per l'alcool tanacetilico: volendosi — dice l'Autore — depurare in modo speciale l'alcool tanacetilico, lo si deve trasformare in ftalato acido, ecc. Tuttavia un simile etere non viene più oltre menzionato, ed anzi, a proposito degli eteri composti dell'alcool tanacetilico, Semmler osserva che essi non possono ottenersi in modo così semplice, come ad es. pel mentolo, per riscaldamento, cioè, dell'alcool con le anidridi; « si verificano nel caso dell'alcool tanacetilico delle reazioni secondarie, in quanto che gli agenti acidi provocano rotture del nucleo, ed inoltre si verifica facilmente eliminazione d'acqua, e per questo motivo gli eteri composti dell'alcool tanacetilico sono stati poco studiati ».

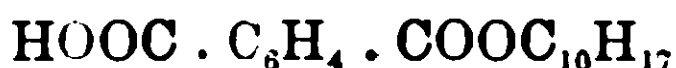
In verità, come ebbi subito ad accorgermi in alcuni saggi preliminari, i caratteri dell'etere, o meglio degli eteri, così come essi si ricavano direttamente dal prodotto di riduzione del tanacetone trattato con anidride ftalica, invitano poco allo studio: il prodotto grezzo si presenta dapprima come massa semifluida, appiccaticcia, che solo per lungo riposo sotto acqua gradatamente indurisce (p. f. 70-80°), e che nemmeno allora si presta alla cristallizzazione, essendo molto solubile nella maggior parte dei solventi organici.

[1] Ann. Ch. Phys. VI, *7*, 483.
[2] Journ. f. prakt. Ch. II, *60*, 248.
[3] *Die aetherischen Oele*, III Bd. pag. 134, 137.

Ciononostante, io sono stato del parere che a questa inattese quanto sgradita complicazione dovevano contribuire non solamente i motivi indicati in tesi generale da Semmler, ma altresì, e forse in modo precipuo, il fatto che l'alcool tanacetilico di partenza non è una sostanza unica, bensì una miscela di almeno due alcooli tujlici isomeri. In conseguenza, il prodotto di reazione con l'anidride ftalica deve necessariamente costituire una miscela, e una miscela per lo meno altrettanto complessa, costituita, cioè, da almeno due ftalati, analogamente come il derivato xantogenico ottenuto da Tschugaeff è da riguardarsi come un miscuglio di due xantogenati.

Ragioni di analogia fanno però supporre, nel miscuglio dei ftalati, una notevole preponderanza dell'etere destrogiro, e per ciò il trattamento, a cui nelle mie successive esperienze ho sottoposto i ftalati anzidetti, consisteva in una serie sistematica di frazionamenti, i quali, da principio, erano solo delle precipitazioni frazionate, e, in seguito, quando il prodotto era già meno impuro, erano addirittura delle cristallizzazioni reiterate. In questo procedimento serviva poi da criterio, come è naturale, non soltanto il punto di fusione del prodotto depurato, ma ancora il suo potere rotatorio.

Come sarà più minutamente descritto in seguito, io sono giunto così ad un etere destrogiro dal p. f. 120°, che, non solo nella sua composizione corrisponde alla formula di ftalato acido di tuile

$$HOOC \cdot C_6H_4 \cdot COOC_{10}H_{17}$$

ma che deve, inoltre, considerarsi come sostanza unica, giacchè, comunque ricristallizzato, non muta affatto il suo punto di fusione nè il suo potere rotatorio specifico. Per saponificazione di questo etere doveva ottenersi allora un alcool *d.*tanacetilico puro, e difatti l'alcool che io ne ho ricavato (per trattamento con potassa alcoolica) e che si differenzia subito dall'alcool di partenza per il suo potere rotatorio notevolmente più elevato $[\alpha]_D = + 114°,67'$, possiede i caratteri di sostanza unica. Da esso, per trattamento con anidride ftalica, si perviene, senza formazione di prodotti secondarii, direttamente allo ftalato acido suddetto, fusibile a 120°, e, per ossidazione con acido cromico, ad un prodotto chetonico il quale deve essere puro β-tujone, giacchè con semicarbazide fornisce direttamente il rispettivo semicarbazone puro.

Il procedimento da me seguìto si presta dunque assai bene al-

l'isolamento di un puro alcool tanacetilico destrogiro, ed una prova ulteriore che con esso è veramente realizzata la separazione del detto alcool da un isomero ottico, la si ha nei caratteri dell'etere ftalico che man mano si lascia indietro nella depurazione del prodotto grezzo, finchè non si ottiene lo ftalato fusibile a 120°. Difatti, eliminando tutto il solvente dalle acque madri riunite (di precipitazione e di cristallizzazione) dello ftalato acido suddetto. e saponificando il prodotto residuale, ormai incristallizzabile, si ricava un liquido bollente a 206-209°, il cui potere rotatorio specifico non è solo diverso da quello del predetto alcool *d*.tanacetilico puro, ma più basso anche di quello posseduto dall'alcool tuilico di partenza. Ora, poichè in questo nuovo prodotto, avuto riguardo alla sua provenienza, deve in parte essere contenuto anche l'alcool *d*.tuilico di $[\alpha]_D = + 114°.67'$, così il suo potere rotatorio tanto basso deve interpretarsi ritenendo che nelle acque madri suddette si sia accumulato mano mano tutto l'etere ftalico corrispondente ad un alcool tuilico meno fortemente destrogiro di quello da me caratterizzato, se pure non addirittura levogiro.

Questo risultato è poi in perfetto accordo con quello a cui giunse Wallach nella ricerca sul tuione dall'olio di tanaceto, avendo potuto questo Autore dimostrare che la parte bollente a 200-202° dà un semicarbazone, che, sostanzialmente, è il semicarbazone del β-tuione. Similmente, nell'alcool tuilico proveniente dalla riduzione del tanacetone, con $[\alpha]_D$ mai superiore a 69°49' *predomina,* secondo la mia ricerca, l'alcool *d*·tanacetilico di $[\alpha]_D = + 114°,67'$, che potrà chiamarsi anche β-tuilico, e per ciò, nel trattamento sopra descritto con anidride ftalica, e nella precipitazione o cristallizzazione frazionata del prodotto grezzo, l'alcool isomero (che si potrà chiamare α, senza per ciò pronunziarsi sul segno della sua deviazione ottica) resta mano mano indietro, come ftalato, nelle acque madri.

Io spero di potere ben presto caratterizzare anche questo isomero, servendomi — se sarà il caso — anche di altre anidridi, e a questo fine mi propongo di utilizzare come materiale di partenza non più il chetone dall'olio di tanaceto, bensì quello dall'olio di tuja [1].

[1] Come ho già indicato, secondo le esperienze di Wallach, l'olio di tuja contiene sostanzialmente α-tujone, e quindi, teoricamente almeno, un alcool tujlico con forte preponderanza dell'isomero ottico sopra cennato, dovrebbe

Materiale di partenza — Dall'olio di tanaceto [1] venne isolato, attraverso il composto bisolfitico, del tanacetone [2] bollente a 201°, e da questo, per riduzione con sodio e alcool etilico [3], ricavai un alcool tanacetilico che aveva i seguenti caratteri: p. eb. 206-209°; $d\,20° = 0{,}925$; $n_D = 1{,}4635$; $[\alpha]_D = 69°{,}49'$.

Ftalato acido di β-tuile — Dopo svariati tentativi diretti alla preparazione di un prodotto possibilmento puro, trovai che il seguente procedimento è il più opportuno. Gr. 10 di alcool tanacetilico, sciolti in 40-50 cmc. di etere petrolico (p. eb. 60-70°), si riscaldano a ricadere con un leggero eccesso di sodio metallico in nastri (gr. 2 invece di gr. 1,5), per la durata di 12-16 ore, e dopo questo tempo la soluzione del tujlato sodico, decantata dall'eccesso di metallo, si fa gocciolare sulla quantità teorica di anidride ftalica (gr. 9,6) che è sospesa in 300-400 cmc. di etere petrolico. Si agita energicamente, finchè l'aggiunta è completa, e si lasoia quindi in riposo. Dopo 48 ore, si tratta il prodotto della reazione con 300-400 cmc. di acqua lievissimamente alcalina per idrato sodico, e in tal modo si asporta, in forma di sale sodico, la massima parte dell'etere ftalico acido, assieme a una piccolissima quantità di alcool tanacetilico inalterato. Il liquido alcalino si lava perciò dapprima con etere petrolico, e successivamente si acidifica con acido solforico diluito. Esso diviene allora lattescente, e lascia separare ben presto una sostanza oleosa, gialliccia, che solo dopo prolungato riposo sotto acqua (per lo più 24 ore) si rapprende in massa solida, il cui punto di fusione si eleva gradatamente fino a un massimo di 70-80°.

Questo derivato ftalico dell'alcool tanacetilico è evidentemente un miscuglio di parecchi eteri, e, analizzato tal quale, non mi diede nessuna volta numeri buoni, e nemmeno sempre coincidenti. Del resto, potei subito osservare, che, sottoponendo tale derivato ai

ricavarsi appunto riducendo la frazione chetonica dall'olio di tuja; in pratica si dovrebbe però escludere almeno la riduzione con sodio ed alcool, giacchè, secondo le osservazioni di Wallach, l'α-tujone con potassa alcoolica è in parte trasformabile in β-tujone, e, per l'appunto, riducendo l'α-tujone con sodio e alcool, si avrebbe, secondo Wallach, un alcool tuilico, che, ossidato (con CrO_3), fornisce sostanzialmente β-tujone. Io mi riserbo per ciò di ridurre l'α-tujone secondo il metodo generale di Sabatier.

[1] della Casa Schimmel & C, Leipzig.

[2] Semmler, Berichte *25*, 3343 (1892).

[3] Semmler, ibidem p. 3344-5.

soliti processi di depurazione, ed applicando più volte la stessa tecnica ai prodotti successivi, il punto di fusione si elevava di alquanti gradi da un prodotto all'altro. Stante la notevole solubilità del derivato ftalico grezzo nel maggior numero dei comuni solventi organici, trovai però preferibile effettuare le prime depurazioni sciogliendo il prodotto nella quantità strettamente necessaria di benzolo, ed aggiungendo poscia, alla soluzione benzolica, un forte eccesso di etere di petrolio.

Ripetendo un paio di volte questo trattamento, si ottiene già un prodotto con punto di fusione sopra 100°, e, cristallizzando quest'ultimo da etere petrolico bollente, si ricava infine una bella sostanza, a ciuffetti di aghi bianchi, il cui punto di fusione, sito a 120°, ed il cui potere rotatorio specifico $[\alpha]_D = +91°.27'$, non si alterano nè per trattamento della soluzione benzolica concentrata con etere di petrolio, nè per cristallizzazione ulteriore da quest'ultimo solvente, o ancora dall'alcool. Tale sostanza diede all'analisi i numeri teoretici per un ftalato acido di tujle:

Calcolato per $C_{18}H_{22}O_4$: C % 71,52; H % 7,27
Trovato: C % 71,38; H % 7,43

Gr. 1,0956, sciolti in 100 cmc. d'alcool assoluto, diedero, in tubo lungo 2 dm., $\alpha_D = +2°,00$, donde $[\alpha]_D = 91°,27'$.

In armonia con la composizione di ftalato acido stanno anche i risultati da me avuti nell'analisi di parecchi sali.

Ftalato di tujle e argento — Dallo ftalato acido di tujle, e nitrato d'argento, dopo di aver neutralizzata la soluzione acquosa con la quantità teorica di ammoniaca. Precipitato bianco, voluminoso, che, allo stato secco, si scioglie prontamente in benzolo, e se ne separa per aggiunta di alcool metilico. P. f. 85-86°.

Calcolato per $AgOOC . C_6H_4 . COOC_{10}H_{17}$: Ag % 26,40
Trovato: Ag % 26.07

Ftalato di tujle e calcio — Con acetato di calcio, dalla soluzione dello ftalato acido neutralizzata con ammoniaca; precipitato, che cristallizza dall'acqua bollente in piccoli e soffici aghi bianchi.

Calc. per $caOOC.C_6H_4 . COOC_{10}H_{17}$: Ca % 8,72; Trov. Ca % 8,99.

Ftalato di tujle e stricnina — Da quantità equivalenti di etere ftalico acido e di stricnina, sciolte in alcool assoluto, per aggiunta

di molto etere. Grossi aghi lucenti. Ricristallizzato dall'alcool diluito, e seccato nel vuoto sopra acido solforico, mostra il p. f. 177-178°.

Calc. per $C_6H_4(COOC_{10}H_{17})(COOH \cdot C_{21}H_{22}N_2O_2)$: C % 73,7; H % 6,77
Trovato: C % 73,2; H % 7,2

Gr. 1,7664 di sale, sciolti in 100 cmc. di benzolo, diedero, in tubo, da 2 dm.. $\alpha_D = 1°.18'$, donde $[\alpha]_D = 36°,78'$.

Alcool β-tujlico — Gr. 15 di puro ftalato acido di tujle, fusibile a 120°, furono sciolti in 70 cmc. di potassa alcoolica, e la soluzione venne riscaldata una mezz'ora a bagnomaria. Dopo aver distillato la massima parte dell'alcool etilico, si diluì il residuo con molta acqua, e si scacciò il prodotto distillando in corrente di vapore. Questo nuovo alcool tujlico fu ben disseccato con carbonato potassico, e sottoposto quindi alla distillazione. Passò interamente a 206°. Liquido oleoso, limpido, di odore caratteristico: $d = 0,9229$; n_D 16° $= 1,4625$; α_D (in tubo da 1 dm.) $+ 105.50'$, donde $[\alpha]_D = 114°,67'$.

Trattando tale alcool con anidride ftalica, nel modo sopra indicato per il prodotto di riduzione del tanacetone, si ottiene direttamente lo ftalato acido puro sopradescritto; infatti, acidificando la soluzione alcalina con acido solforico, si precipita in questo caso una polvere cristallina bianca, che, lavata con acqua, e seccata nel vuoto, mostra il p. f. 120°. Questo nuovo alcool tujlico destrogiro è da considerarsi dunque come una sostanza unica, e ciò è ulteriormente confermato — come già rilevai — da ciò, che il corrispondente chetone, ottenuto mediante acido cromico nel consueto modo, fornisce un semicarbazone, i cui caratteri sono quelli trovati da Wallach [1] per il puro semicarbazone del β-tujone. P. f. 174-175°. Gr. 1.0816 di sostanza, sciolti in 100 cmc. d'alcool assoluto, diedero, in tubo lungo 2 dm., $\alpha_D = 4°.46'$, donde $[\alpha]_D = +220°$.

[1] Annalen, *336*, 267 (1904).

Azione dell'acido solforoso sulle basi aldeido-aminiche.

Nota di MARIO MAYER.

(Giunta il 25 agosto 1911).

In una recente pubblicazione sugli aldeidosolfiti di alcaloidi vegetali [1] è stato accennato al fatto che A. Eibner, in seguito alle sue ricerche [2], tende a ricondurre tutti i composti, già da lungo tempo noti, fra aldeidi, amine e acido solforoso, a solfiti di basi aldeido-aminiche [3]. Da ciò la necessità di preparare gli uni e gli altri composti, e di confrontarli accuratamente. Per la presente serie di ricerche ha servito come base più semplice e tipica la benzalanilina.

A) *Composti preparati dalla benealanilina.*

1. Anidrosolfito di benzalanilina $[C_6H_5CH = N . C_6H_5]_2 , SO_2$.
L'anidride solforosa ben secca ha una debole azione sulla benzalanilina disseccata anch'essa a temperatura ordinaria nel vuoto su acido solforico. Si nota dapprima un arrossamento della sostanza in alcuni punti, il quale si propaga lentamente a tutta la massa. Occorrono circa 16 ore per far assorbire a gr. 2,55 di base gr. 0.49 di gas solforoso: ossia circa la quantità calcolata per mezza molecola (gr. 0,46). Si ottiene allora una polvere giallo-aranciata che fonde poco nettamente e con decomposizione a 115-120°: la determinazione di azoto dà il valore seguente:

Per $C_{26}H_{22}N_2O_2S$ = 426 : calcolato : N 6,57 : trovato : 6,50.

Molto più facilmente si prepara questo composto saturando di gas solforoso una soluzione benzenica di benzalanilina. Per evaporazione a temperatura e pressione ordinaria si separano cristalli giallastri; analisi:

Calcolato : N 6,57 ; trovato : 6,46.

In capo a un mese si trova il composto, contenuto in un tu-

(1) Gazz. chim. ital., *40* (1910) p. II. p. 402.

(2) Ann. d. Chem., *316* (1901) p 89.

(3) L'elenco delle pubblicazioni che si riferiscono a questo tema è il seguente: Schiff. Ann. der Chem., *140,* 130 ; *144*, 46 : *248*, 144: Gazz. chim. ital., *11*, 459. In questo lavoro si trova la bibliografia anteriore al 1865. Pellizzari, Gazz. chim. ital., *18*, 329 ; Speroni, ibid., *33*, I, 113 : Boessneck, Ber., *21*, 1906 ; Michaelis, ibid., *24*, 749 ; Miller e Plöchl, ibid., *29*, 1729 ; Tiemann, ibid., *31*, 3306 : Knoevenagel, ibid., *41*, 1346 : Kerp, Wöhler. Centralbl., 1904, II, 57 : 1907, II, 970 ; 1909, I. 708.

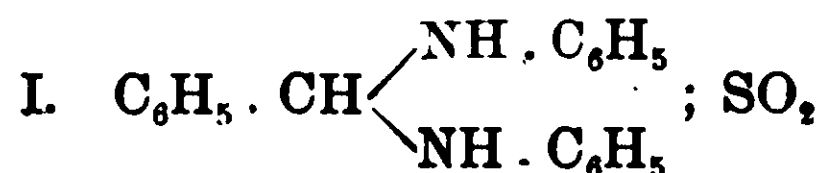
botto chiuso con tappo di sughero, trasformato in una polvere cristallina bianca che contiene solamente tracce di gas solforoso, e che è benzalanilina pura, fondente a 55°. Questo composto rappresenta l'unico prodotto, che si ottiene per mezzo dell'anidride solforosa secca sulla benzalanilina.

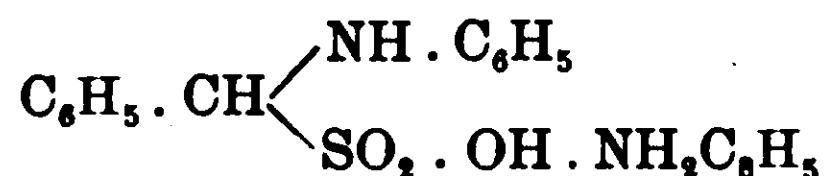
2. Sale d'anilina dell'acido benzalanilsolforoso.

E' stato ottenuto già da Knoeveaagel agitando la benzalanilina con soluzione acquosa di acido solforoso : è una massa bianca che fonde, decomponendosi, a 124-125°. Si può anche facilmente preparare saturando una soluzione eterea di benzalanilina con gas solforoso.

Per $C_{19}H_{20}O_3N_2S = 356$ calcolato : N 7.86 ; trovato : 8.15; 7.93.

Eibner considera questo composto come l'anidrosolfito di benzaldifenamina :

$$\text{I.}\quad C_6H_5 . CH\begin{cases} NH . C_6H_5 \\ NH . C_6H_5 \end{cases} ; SO_2$$

mentre Knoevenagel gli assegna la formula :

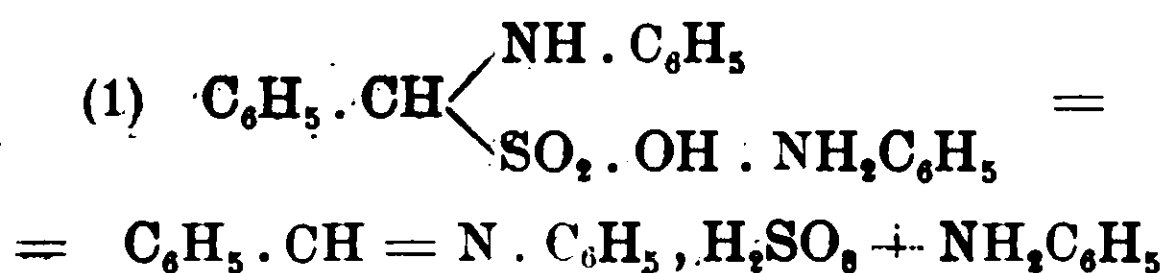
$$C_6H_5 . CH\begin{cases} NH . C_6H_5 \\ SO_2 . OH . NH_2C_6H_5 \end{cases}$$

formule queste che differiscono per una molecola d'acqua.

Soprariscaldando pochi grammi di questo composto in un tubo chiuso per alcune ore a 105-110°, in un bagno ad acido solforico, si osserva che all'estremità più fredda dei tubo si separa anilina, in parte libera, in parte come solfito. Rimane poi un residuo brunastro che si purifica lavandolo ripetutamente con etere per estrarne l'anilina, e con alcool per asportarne una sostanza colorante verdastra. Il composto, così purificato, fonde a 145° e dà all'analisi il valore seguente, che corrisponde a quello richiesto da un *bisolfito di benzalanilina*:

Per $C_{13}H_{13}NO_3S = 263$ calcolato : N 5,32 ; trovato : 5,18.

La sua formazione si spiega a questo modo :

$$(1)\quad C_6H_5 . CH\begin{cases} NH . C_6H_5 \\ SO_2 . OH . NH_2C_6H_5 \end{cases} =$$

$$= C_6H_5 . CH = N . C_6H_5 , H_2SO_3 + NH_2C_6H_5$$

Si vede facilmente che la formula di Eibner non può condurre a questo risultato.

3. Bisolfito di benzalanilina $C_6H_5 . CH = N . C_6H_5 , H_2SO_3$.

Per preparare questo composto, oltre che per decomposizione del sale d'anilina dell'acido benzalanilsolforoso, si può far passare una corrente di gas solforoso in una soluzione acquosa alcoolica, molto diluita, di benzalanilina: esponendola poi a lenta evaporazione a temperatura ordinaria su acido solforico, si ottengono cristalli aghiformi, riuniti in ciuffi, che fondono a 145°. Analisi:

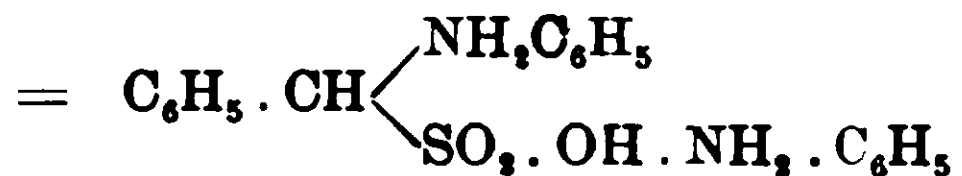
Calcolato: N 5,32; trovato: 5,78.

Se la soluzione invece è più concentrata, si forma immediatamente il sale d'anilina fondente a 125°, di cui è già stato trattato. Ma se si separa questo, si riscalda leggermente il liquido e si continua a far passare gas solforoso in esso fino al raffreddamento, si separano cristalli lunghi fino a un centimetro, in forma di aghi appiattiti, e che fondono a 147°. Sono identici per decomposizione a quelli precedentemente ottenuti e che fondono a 145°.

Calcolato: N 5,32; trovato: N 5,22.

Il bisolfito di benzalanilina mostra del tutto il comportamento dei solfiti: si decompone in contatto con acidi diluiti, svolgendo anidride solforosa, e con alcali si separa la benzalanilina in goccioline oleose, che poi si solidificano. Si può facilmente ottenere dal bisolfito di benzalanilina il sale d'anilina dell'acido benzalanilsolforoso; basta per questo aggiungere anilina ad una soluzione alcoolica satura a freddo del bisolfito. Con un eccesso di etere il liquido abbandona il composto fondente a 125°.

$$(2) \quad C_6H_5 . CH = N . C_6H_5 , H_2SO_3 + NH_2C_6H_5 =$$

$$= C_6H_5 . CH \begin{cases} NH_2C_6H_5 \\ SO_2 . OH . NH_2 . C_6H_5 \end{cases}$$

Questa reazione è dunque l'inversa della (1) che si compie alla temperatura di 105°.

B) *Composti fra anilina, aldeide benzoica e anidride solforosa.*

1. Anidrosolfito neutro di anilina e aldeide benzoica.

C. Speroni (l. c.) ottiene questo composto saturando una soluzione eterea di anilina con anidride solforosa, ed aggiungendo la quantità voluta di aldeide benzoica. Preparandolo secondo le sue norme, si ottiene sulle prime costantemente un prodotto bianco,

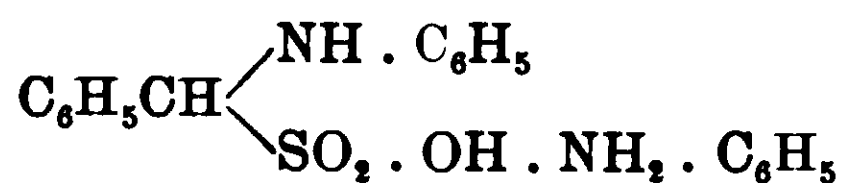
ben definito, che fonde a 125° e che all'analisi dà valori corrispondenti ad un prodotto della composizione $C_6H_5CHO,2C_6H_5NH_2,SO_2$:

Per $C_{19}H_{20}O_3N_2S$ = 356 Calcolato C 64,04 ; H 5,62 ; N 7,86.
Trovato C 64.61 ; H 5,43 : N 7.40.

In un'altra preparazione si trova : C 63,71 ; H 5,25.

Una terza preparazione conduce ai seguenti valori :
C 63,68 ; H 5 71.

Questo composto. per tutte le sue proprietà chimiche e fisiche, è da ritenersi identico al sale d'anilina dell'acido benzalanilsolforoso di Knoevenagel, e quindi gli si deve assegnare la costituzione :

$$C_6H_5CH \begin{cases} NH \,.\, C_6H_5 \\ SO_2 \,.\, OH \,.\, NH_2 \,.\, C_6H_5 \end{cases}$$

che è anche quella del composto ottenuto dal Michaelis per trattamento della tionilanilina C_6H_5NSO, in soluzione alcoolica, con benzaldeide e anilina.

C. Speroni (l. c.) trova per questo composto un punto di fusione più elevato (138-140°) e avverte che non si può ricristallizzarlo dall'alcool. Ma in tre preparazioni, frescamente precipitate, di questo composto, ho trovato sempre lo stesso punto di fusione di 125° *per il primo prodotto della reazione.* Lavando questo primo composto con alcool caldo, in cui è poco solubile, o trattandolo con l'alcool bollente, si sviluppa bensì un po' di anidride solforosa, per decomposizione di una piccola quantità del composto, ma la maggior parte fonde questa volta a 140° con decomposizione [1]. All'analisi però dà valori uguali a quelli del composto primitivo.

Calcolato per $C_{19}H_{20}O_3N_2S$ = 356 : C 64.04 ; H 5,62 : N 7,86.
Trovato C 64,74 ; H 5,70 ; N 7,42.

Si hanno dunque qui due composti di punto di fusione differente e di cui quello che fonde a 125° tende con facilità a trasformarsi nell'altro. Probabilmente ci si trova di fronte a sali di anilina di due forme isomere dell'acido solforoso.

2. Solfito neutro di anilina e aldeide benzoica.

[1] Il composto preparato dallo Speroni nel 1903, e che ho potuto esaminare, fonde a 125°, ed ha simili tutte le proprietà a quello da me ottenuto ; trattato con alcool bollente, si trasforma nell'isomero f. 140°.

Trattando una soluzione acquosa neutra di solfito di anilina con aldeide benzoica, lo Speroni ottiene un denso precipitato fondente a 130°, e che rappresenta, per lui, un composto

$$C_6H_5CHO\ ,\ 2C_6H_5NH_2\ ,\ H_2SO_3$$

Operando esattamente secondo le sue indicazioni ho sempre avuto invece un prodotto bianco fondente a 125–127° identioo al composto precedentemente descritto. Lo Speroni ha dosato del suo composto solamente lo zolfo e l'azoto: N calcolato: 7,49; trovato: 7,06; 7,61. S calcolato: 8.56; trovato: 8,74; 8.71.

Ma questi numeri si avvicinano anche a quelli calcolati per il sale di anilina: N 7,86 e S 8.98; però la formula data dallo Speroni richiede 60,96 di C e 5.88 di H mentre all'analisi si trova una percentuale molto maggiore.

Per $C_{19}H_{20}O_3N_2S$ = 356 calcolato: C 64,04; trovato: 64,47.
H 5,62 » 5,66.

Nel quadro seguente si trovano riuniti i vari composti esaminati e i loro modi di formazione:

Per azione dell'anidride solforosa sulla:		Composti ottenuti:
Benzalanilina	a secco in soluzione benzenica	$[C_6H_5N{=}CH.C_6H_5]_2SO_2$ p.f. 115-120°
	in soluzione alcoolica acquosa	$C_6H_5N{=}CH.C_6H_5.\ H_2SO_3$ p.f. 145-147°
	in soluzione eterea, in sospensione nell'acqua	$C_6H_5CH\langle^{NH.C_6H_5}_{SO_2.OH.NH_2.C_6H_5}$ f. 125° e isomero f. 140°
Anilina in presenza di benzaldeide.	in soluzione eterea in soluzione acquosa	

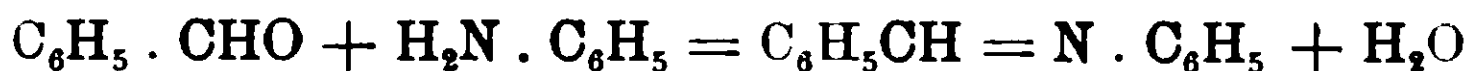
Comportamento coll'acido picrico.

Stemperando a freddo i tre composti ottenuti in una soluzione alcoolica satura di acido picrico, questo li decompone oome lo farebbe qualsiasi acido, liberando anidride solforosa. A priori era da aspettarsi che i primi due dessero soltanto picrato di benzalanilina, il composto salino invece un miscuglio di questo con picrato di anilina. Si è confermata questa previsione: dall'anidro-solfito di benzalanilina quanto dal bisolfito si ottiene, per evaporazione totale del solvente, una massa cristallina costituita da picrato di

benzalanilina fondente a 173°. Operando allo stesso modo col sale di anilina dell'acido benzalanilsolforoso e ricristallizzando frazionatamente dall'alcool tiepido (perchè il picrato di benzalanilina si decompone in piccola parte all'ebollizione ([1])) il residuo dell'evaporazione, dapprima si ottengono grandi cristalli tabulari allungati di picrato di anilina, che non fondono, ma si decompongono sopra 170°, poi in seguito ciuffi di aghetti brillanti di picrato di benzalanilina.

* * *

In una Memoria precedente questa, e pubblicata nell'anno scorso, si descrivono composti aldeido- e chetosolforosi di basi vegetali naturali (Brucina, morfina, narcotina, chinina, cinconina) ([2]). Tutti questi composti si ottengono sia dalla mutuazione dei tre componenti, sia da quella delle aldeidi e dei chetoni sui relativi solfiti di alcaloidi; essi si decompongono poi in questi stessi componenti. Quando l'acido solforoso, come in alcuni di essi, si elimina spontaneamente, rimangono le rispettive aldeidi o chetoni e le basi, che fra di loro non reagiscono, e ciò perchè in questi alcaloidi naturali l'azoto basico non dispone di due atomi d'idrogeno tipico che potrebbero legarsi coll'ossigeno dell'aldeide per formare acqua. Le amine primarie in generale, che rinchiudono ancora due atomi d'idrogeno tipico, si comportano in altro modo: si formano cioè i composti aldeido-aminici (basi di Schiff) pei quali è caratteristico il fatto che le due valenze dell'ossigeno del gruppo aldeidico sono sostituite da due valenze dell'azoto dell'amina primaria. Così si si forma p. es. la benzalanilina a seconda dell'equazione:

$$C_6H_5 . CHO + H_2N . C_6H_5 = C_6H_5CH = N . C_6H_5 + H_2O$$

Trattando la benzalanilina con anidride od acido solforoso, si formano due composti di addizione dai quali si ripristina la ben-

([1]) Betti, Gazz. chim. ital., *30* (1900) II, pag. 309.

([2]) La chinina e la cinconina rinchiudenti 2 atomi di azoto salificabile legano 2 molecole di acido aldeidosolforoso, a differenza p. e. della brucina nella quale uno solo dei due atomi di azoto ha proprietà basiche. Nella Memoria del 1910 sono ancora descritti composti benzalanidrosolforosi di alcaloidi della formola generale $C_6H_5CH\langle{}^{O}_{SO_2}\rangle N = R$ che hanno piuttosto il carattere di composti amidici e che non vengono ulteriormente contemplati nella presente Memoria.

zalanilina medesima, se si elimina il gas solforoso: e non si può negare che questi due sono solfiti di una base aldeido-aminica. Per il caso nostro la formazione di sale si restringe appunto a questi due composti.

Quando però in altri casi si formano composti aldeido-solforosi, sia per mezzo dei componenti, o per mezzo della tionilanilina, non si può più ammettere che questi composti rinchiudano ancora la benzalanilina intatta: ma essi sotto l'azione di questo o di quell'altro reattivo o solvente si sdoppiano, ed i prodotti di sdoppiamento reagiscono di nuovo fra di loro e formano una base aldeido-aminica. Così si comportano i composti aldeido-solforosi di Bertagnini ed i composti con le amine primarie, più tardi scoperti e descritti da Schiff: se questi composti più semplici si decompongono, l'aldeide e l'amina liberate agiscono subito fra di loro per dare ad es. benzalanilina.

Così si comportano anche nella loro formazione e decomposizione gli altri composti da me descritti nella presente Memoria. La prova che la base aldeido-aminica si forma veramente con la reazione ora accennata si ha osservando i composti chetosolforosi. Questi sono un po' meno stabili dei composti aldeidici corrispondenti, e, quando perdono anidride solforosa, dànno chetoni e amine primarie. Ma siccome questi a temperatura ordinaria e senza un disidratante non agiscono spontaneamente fra di loro, si hanno allo stato libero i prodotti di decomposizione che nel caso invece delle aldeidi reagiscono fra di loro.

I composti descritti qui e in altre Memorie precedenti, come anche nella Nota di Eibner, si possono ottenere dalla benzalanilina e dànno per decomposizione anche benzalanilina. Ciò non significa affatto che la benzalanilina come tale faccia parte del composto intatto: e le formule sviluppate nella presente Memoria dimostrano in qual modo deve essere immaginata la costituzione di questi composti.

Terminando, ringrazio il *Cand. Chem.* P. Pocciauti per la sua valida collaborazione nell'esecuzione di questo lavoro.

Firenze, Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto di studi superiori, luglio 1910.

Sul glicerofosfato sodico Poulenc, e sopra un acido glicerofosforico libero.

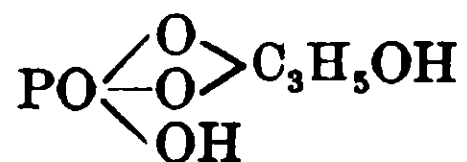
Nota del dottor V. PAOLINI.

L'importanza terapeutica che hanno assunto da qualche tempo i glicerofosfati, specialmente dopo le ricerche di Portes e Prunier ([1]), ha attirato l'attenzione dei chimici non soltanto sui loro caratteri analitici, ma, più recentemente, anche sulla loro fina struttura, e così, parecchi punti, prima oscuri, di questo interessante soggetto possono oggi dirsi ben chiariti.

Quando il glicerofosfato di calcio cominciava ad entrare nel dominio della terapia, Petit e Polonowski ([2]) segnalarono, i primi, che i prodotti messi in commercio sotto quel nome erano generalmente assai impuri, e talvolta anzi non risultavano che addirittura da miscele di glicerina e di fosfato calcico. Qualche anno dopo, Adrian e Trillat ([3]), esaminando anche loro parecchi glicerofosfati di calcio commerciali, trovarono che la composizione chimica e la solubilità di questi prodotti variava spesso in grado abbastanza notevole. Una simile variabilità di composizione si spiega però bene dopo i lavori di Carrè ([4]), e, più specialmente, dopo le ricerche sistematiche di Power e Tutin ([5]): difatti, se nella reazione della glicerina sull'acido fosforico si eccede la temperatura di 110°, anche senza oltrepassare 125-140°, si forma costantemente, accanto all'acido glicerofosforico, bibasico,

$$(C_3H_7O_3)PO(OH)^2$$

anche un acido monobasico, l'acido biglicerin-fosforico

$$PO\begin{cases} \overset{O}{\underset{O}{>}} C_3H_5OH \\ OH \end{cases}$$

Ed è curioso anzi osservare a questo riguardo come la nostra Farmacopea, così poco esigente per il glicerofosfato di calcio ([6]), pre-

([1]) J. Pharm. *29* [5] 393 (1894).
([2]) J. Pharm. *30* [5] 193 (1894).
([3]) J. Pharm. *6* [6] 433 (1897).
([4]) Compt. rend. *137*, 1070 (1903).
([5]) Journ. chem. Soc. *87*-249 (1905).
([6]) Quanto al glicerofosfato di calcio la Farm. uff. ital. richiede solamente che il contenuto di acqua non ecceda il 15 %, e non indica quanto pirofosfato debba ottenersi dalla calcinazione di 1 gr. di sale anidro.

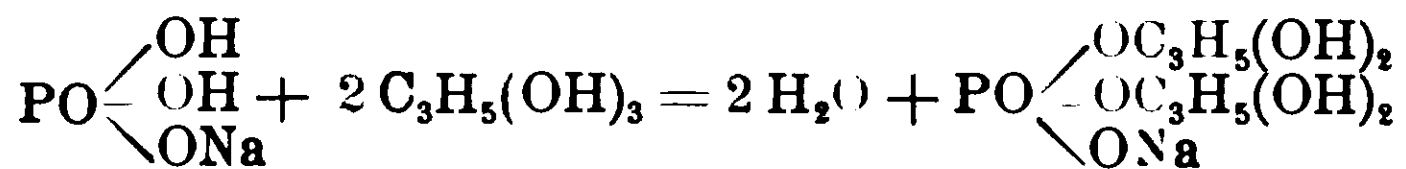
tenda invece per il glicerofosfato di sodio che esso, dopo deacquificato in stufa, fornisca alla calcinazione rigorosamente la quantità di pirofosfato che si calcola in teoria per la formula $Na_2(C_3H_7O_2)PO_4$.

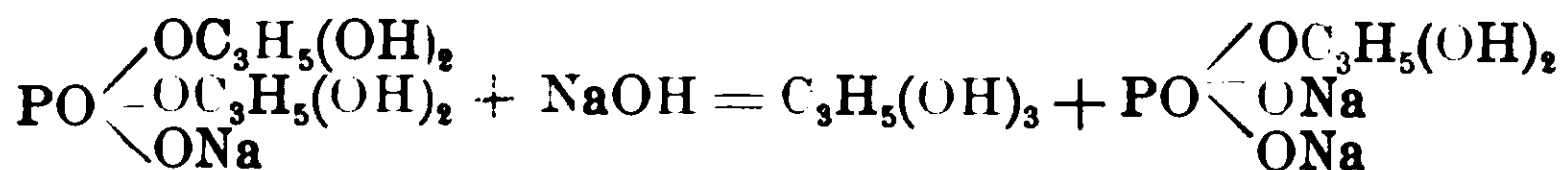
Vero è che dai lavori connati di Carrè, di Adrian e Trillat, e, sopratutto, di Power e Tutin, sono già note delle condizioni sperimentali in cui la formazione dell'acido suddetto, biglicerin-fosforico, può essere del tutto evitata; pur non di meno, in pratica, è ben raro trovare un glicerofosfato sodico che corrisponda al requisito della Farmacopea. Probabilmente nell'industria, allo scopo di accelerare la sintesi, si adottano temperature superiori a 110°, e quindi, i prodotti sono sempre, più o meno, inquinati dal sale dell'acido biglicerin-fosforico.

Avendo avuto occasione, nello scorso anno, di analizzare un glicerofosfato sodico della casa Poulenc, io dovetti perciò accertare, non senza sorpresa, che la sua acqua di cristallizzazione oscillava solo dentro limiti molto ristretti, di poco superiori agli errori analitici, e che il prodotto reso anidro in stufa dava costantemente i numeri che esige la teoria per un glicerofosfato bisodico.

Occorre qui dire che il nuovo processo, brevettato, Poulenc, per la preparazione del sale in discorso, non è in fondo se non la vecchia sintesi di Pelouze [1], modificata principalmente in ciò, che all'anidride fosforica, o all'acido m. fosforico, è sostituito il fosfato monosodico [2].

Scaldando nel vuoto, a 130-180°, una molecola di questo sale con due molecole di glicerina, si consegue una eterificazione pressochè quantitativa

$$PO\begin{cases}OH\\OH\\ONa\end{cases} + 2\,C_3H_5(OH)_3 = 2\,H_2O + PO\begin{cases}OC_3H_5(OH)_2\\OC_3H_5(OH)_2\\ONa\end{cases}$$

e riprendendo con acqua e lisciva di soda, si ottiene con buon rendimento glicerofosfato bisodico:

$$PO\begin{cases}OC_3H_5(OH)_2\\OC_3H_5(OH)_2\\ONa\end{cases} + NaOH = C_3H_5(OH)_3 + PO\begin{cases}OC_3H_5(OH)_2\\ONa\\ONa\end{cases}$$

Era dunque un risultato già degno di nota, questo, che il sale in discorso rispondesse esattamente alla formula di un glicerofo-

[1] Compt. rend. *21*,718. Journ. prakt. Ch. *36*,257 (1845).

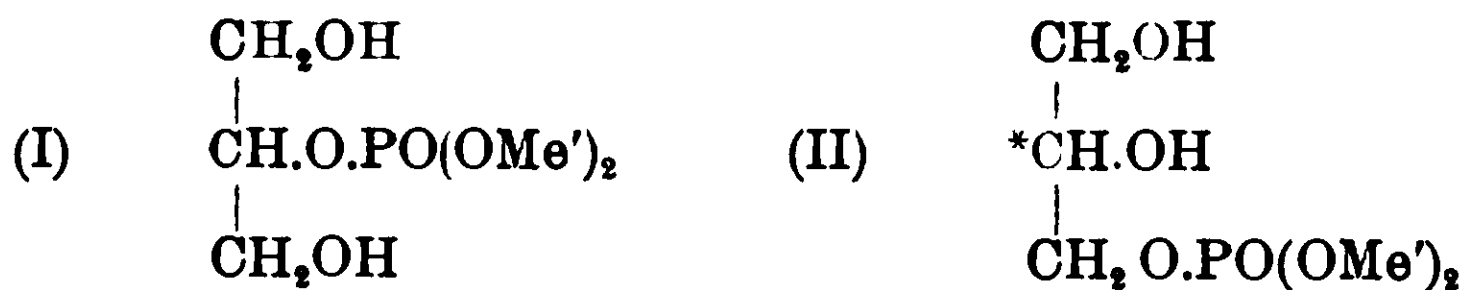
[2] Chemiker Zeitung. Repertorium, 1907, pag. 256.

sfato bisodico $Na_2(C_3H_7O_2)PO_4$, laddove, le condizioni di temperatura tenute per la nuova sintesi sono manifestamente quelle, nelle quali, allorchè la glicerina si faccia reagire con acido fosforico, si forma sempre, ed in proporzione notevole, l'acido biglicerinfosforico monobasico. E perciò non era inverosimile supporre che *anche per la sua struttura* questo glicerofosfato Poulenc potesse discostarsi dal sale ottenuto secondo Pelouze, e discostarsene in questo senso, da costituire eventualmente un individuo chimico. Bisogna infatti anticipare che nessuno dei glicerofosfati ottenuti per eterificazione diretta del 'acido fosforico, e non solo fra i prodotti industriali, ma anche fra quelli di laboratorio, può considerarsi come specie unica.

Questo tema, alquanto intricato, dei rapporti che passano fra un glicerofosfato sintetico e un altro, e fra questi diversi glicerofosfati e quelli ottenibili per idrolisi della lecitina dell'uovo, è stato approfondito recentemente da Tutin e Hann [1], ed i risultati di questi Autori possono brevemente riassumersi in questi termini. I glicerofosfati cosidetti « naturali », ricavati cioè per idrolisi de'la lecitina dell'uovo. non sono identici, come Pelouze (loc. cit.) e Gobley avevano erroneamente ritenuto, con i glicerofosfati dalla glicerina. Wilstätter e Lüdecke [2], idrolizzando la lecitina dell'uovo con acqua di barite, a freddo, hanno ottenuto infatti un glicerofosfato che è indubbiamente diverso da que lo « sinte ico » di Pelouze, giacchè, al pari della lecitina di partenza, esso è otticamente attivo, sinistrogiro. Ma l'osservazione di questi Autori, che il loro sale baritico otticamente attivo derivi unicamente dall'acido α-glicerofosforico con 1 atomo di carbonico asimmetrico

$$CH_2OH\text{-}\overset{*}{C}HOH\text{-}CH_2O\,PO(OH)^2,$$

è contestata da Tutin e Hann. Questi hanno ottenuto per sintesi, dalle due dicloridrine, due serie isomere di glicerofosfati (di bario, e di brucina), i simmetrici β (I), e gli asimmetrici α (II)

	CH_2OH		CH_2OH
(I)	$CH.O.PO(OMe')_2$	(II)	$^*CH.OH$
	CH_2OH		$CH_2\,O.PO(OMe')_2$

[1] Journ. Chem. Soc. *89*, 1749 (1906).
[2] Berichte, *37*, 3743 (1904).

ed hanno accertato, che anche i sali racemi ottenuti dalla lecitina secondo le indicazioni di Wilstätter e Lüdecke, non sono identici come dovrebbero, con i corrispondenti glicerofosfati α, sintetici. Nemmeno i sali (di bario, e di brucina) corrispondenti all'acido sintetico di Pelouze sono identici, del resto, con i detti racemi dalla lecitina, nè con i puri α o β glicerofosfati (dalle cloridrine), e così, dall'insieme di questi varii confronti, gli Autori inglesi concludono l'esistenza di 4 serie diverse di glicerofosfati, i cui rapporti scambievoli sono da intendersi in questo senso: che, tanto i glicerofosfati (di bario, e di calcio) di Willstätter e Lüdecke, quanto quelli ottenuti con la vecchia sintesi di Pelouze, non rappresentano ognuno un individuo chimico, ma sono invece, costantemente miscele degli α e β i quali coesistono in proporzioni varie.

Questa conclusione di Tutin e Hann, benchè fondata sopra una serie sistematica di confronti, non appare più così evidente come a prima vista, quando si esaminano più da presso i caratteri dei glicerofosfati che gli Autori pongono a raffronto. I loro risultati sembrano allora, sotto più di un aspetto, difficilmente conciliabili col concetto che essi si formano dei sali sintetici dalla glicerina, e gli Autori medesimi non si nascondono infatti che essi « sono qualche volta anomali, e non consentono una spiegazione facile ». Oltre a ciò nell'accurato lavoro di Tutin e Hann manca la prova sperimentale che meglio converrebbe alla loro ipotesi: « malgrado, — essi dicono - « i due acidi glicerofosforici, naturale e sintetico, « sembrino essere delle miscele, non si ebbe mai alcun indizio che « si potesse effettuare una separazione, cristallizzando i loro sali ».

Avuto riguardo a ciò, mi è sembrato interessante approfondire l'esame del glicerofosfato sodico Poulenc. Essendo esso ottenuto in condizioni di sintesi alquanto diverse da quelle che adottano Tutin e Hann per la preparazione dei loro glicerofosfati dalla glicerina, si poteva pensare che esso costituisse un individuo chimico, o in ogni modo, che fosse possibile riconoscere in esso almeno uno dei due glicerofosfati isomeri, l'α o il β. Nella letteratura degli acidi glicerofosforici, già così ricca di dati, non è finora descritto alcun glicerofosfato sodico puro, nè l'α nè il β, ma dal detto lavoro di Tutin e Hann sono invece bene assodati i caratteri dell'α- e del β-glicerofosfato di brucina. Io ho cercato perciò di risolvere la questione preparando ed esaminando i caratteri del

sale di brucina corrispondente al glicerofosfato sodico Pouleno, e a questo modo ho potuto nettamente riconoscere, in questo ultimo, uno dei due isomeri, quello simmetrico β.

Questo risultato mi sembra specialmente notevole in confronto a quello avuto da Tutin e Hann con il loro acido glicerofosforico dalla glicerina, anendo essi ottenuto dal corrispondente glicerofosfato di bario un sale di brucina che, come già dissi, non è identico nè con l'α- nè ool β-glicerofosfato di brucina. Ma io credo inoltre di potere anche concludere dalle mie esperienze ohe il prodotto Poulenc, se pure non è interamente costituito dal sale simmetrico β. deve almeno contenerlo in prevalenza. Difatti, dal sale sodico Poulenc ho potuto ottenere (attraverso il sale di argento) il corrispondente acido libero, esente di acqua e di prodotti idrolitici, e da esso sono giunto con buon rendimento, e senza ricorrere nessuna volta a cristallizzazioni frazionate, direttamente al puro β- glicerofosfato di brucina.

A proposito dell'acido glicerofosforico da me ottenuto allo stato libero, aggiungerò infine, ohe, recentemente, anche Carré [1] avrebbe avuto un acido glicerofosforioo libero puro: tale prodotto si otterrebbe decomponendo con acido solfidrico il glicerofosfato di piombo, ed evaporando la soluzione acida nel vuoto su acido solforico.

È però notevole che da questo aoido Carré ha ottenuto un sale di brucina con 9 molecole di acqua di cristallizzazione, e con punto di fusione 181°, mentre, secondo esperienze posteriori di Tutin e Hann, all'acido glicerofosforico cosiddetto «sintetico» (ottenuto, cioè, da acido fosforico e glicerina) corrisponde un sale di brucina che contiene 7 molecole di acqua di cristallizzazione. e fonde a 158-159°. Questo sale si ottiene, identicamente, o che si faociano reagire glicerofosfato di bario e solfato di brucina, o che si neutralizzi con brucina una soluzione acquosa di acido glicerofosforioo ottenuta dal glicerofosfato di bario. Il risultato di Carré sembra perciò oscuro, tanto più che il sale di bruoina dell'Autore francese non è identico, nemmeno, con alcuno degli altri tre glicerofosfati di brucina, preparati e descritti da Tutin e Hann.

L'acido glicerofosforioo libero di Carré non costituiva dunque

[1] Compt. rend. *138*-47.

di certo un individuo chimico, e, molto probabilmente, non era nemmeno esente dalle impurezze che accompagnano sempre l'acido libero ottenuto con processi simili [1] e che, a parer mio, possono farsi sentire sulla composizione del sale di brucina ottenuto da esso.

Esperienze.

Glicerofosfato sodico Poulenc — Come ho già indicato, questo sale è analiticamente puro, e sotto questo aspetto corrisponde ai requisiti della nostra Farmacopea. Solo non va in deliquescenza, e non è nemmeno leggermente igroscopico: anzi, in ambiente secco, perde già una parte dell'acqua di cristallizzazione; i grossi cristalli tabulari dapprima trasparenti come vetro, diventano leggermente opachi, specialmente sugli spigoli.

Su cento parti	Trovato				Calcolato per le formole	
					$Na_2(C_3H_7O_2)PhO_4 + 5\ ^1/_2$ aq.	$Na_2(C_3H_7O_2)PO_4$
	I	II	III	IV		
H^2O	31.49	31,42			31,41	—
$Na_4P_2O_7$			61,45			61.57
P				14.2		14,35

Glicerofosfato di calcio — L'ottenni per doppia decomposizione. Aggiungendo a una soluzione di gr. 4,86 di sale sodico Poulenc in 50 cm. di H_2O, gr. 3,6 di acetato di calcio sciolto anche esso in 50 cc. di H_2O, si separò subito il sale di calcio già cristallizzato in piccoli aghi bianchi. Questi contengono acqua di cristallizzazione che in parte si elimina già a temperatura ambiente, ed in modo completo a 125°.

Calcolato per $Ca(C_3H_7O_2)PhO_4$: Ca °/₀ 19,04; Trovato Ca °/₀ 19.23.

Questo glicerofosfato di calcio è più solubile a freddo che a caldo: la soluzione acquosa, satura a freddo, portata all'ebollizione, lascia depositare col raffreddamento delle laminette bianche splendenti. A 15° la solubilità del sale disseccato all'aria è di 1,30 °/₀ circa.

Glicerofosfato di bario — Anche questo sale fu da me otte-

[1] Per es., glicerofosfato acido di potassio, quando si decomponga con acido tartarico il sale bipotassico, o, acido fosforico (e, rispettivamente, glicerina), quando si decomponga con acido solfidrico il glicerofosfato di rame o quello di piombo. Cfr. a questo riguardo Adrian e Trillat.

mıto per doppia decomposizione fra le quantità equivalenti di sale sodico Poulenc e di acetato di bario in soluzioni acquose sature a freddo. In queste condizioni il glieerofosfato di bario si separa dopo qualche tempo come massa gelatinosa, e si può depurare precipitandolo una o due volte con alcool dalla soluzione acquosa concentrata. Questo sale di bario è infatti notevole per la sua solubiltà: 10 cm^3 di soluzione satura a freddo lasciarono in una determinazione quantitativa gr. 5,5374 di sale.

Allo stato di secchezza questo possiede un aspetto amorfo, vetroso, specialmente quando sia ottenuto dalla soluzione acquosa non per precipitazione con alcool ma per semplice svaporamento nel vuoto sopra acido solforico. L'acqua di cristallizzazione si elimina completamente a 115°: ma in alcune determinazioni fatte su preparati diversi ebbi numeri incostanti

Calcolato per $Ba(C_3H_7O_2)PO_4$: Ba °/₀ 43,42; Trovato Ba °/₀ 43,42.

Glieerofosfato di brucina — Questo sale fu da me preparato oon lo stesso procedimento seguito da Tutin e Hann (l. e.) per i loro diversi glicerofosfati, ossia, dal sale di bario oon solfato di brucina. Filtrando dal solfato di bario. e concentrando il liquido a b. maria, cristallizza per raffreddamento il glicerofosfato di brucina in aghi tozzi riuniti a ciuffetti. Questi contengono acqua di cristallizzazione, ohe perdono completamente a 100–105°. e. una volta anidri, fondono nettamente a 158°. Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per le formule	
		$H_2(C_3H_7O_7)PO_4.2C_{23}H_{26}N_2O_4+11^1/_2$	$H^3C_3H_7O_2PO_4.2C_2H_{26}N_2O_4$
H_2O	17,7	17,7	
C	60 9		61.3
H	6,5		6.3

Per questi caratteri il sale di brucina da me ottenuto risulta identico, come già dissi, al β-glieerofosfato di brucina di Tutin e Hann.

Acido glicerofosforico — L'acido (o gli acidi) glicerofosforico corrispondente al sale Poulenc fu da me ottenuto esente di acqua e di prodotti idrolitici (glicerina e acido fosforico) attraverso il sale di argento [1]. Questo sale, dopo completo disseccamento, viene

[1] Questo si precipita, con rendimento quasi quantitativo, allorchè si mescolano soluzioni acquose concentrate di nitrato d'argento e di glicerofosfato sodico.

spappolato in etere assoluto, e sottoposto a una lenta corrente di HCl gassoso secco: dopo saturazione, si evapora l'etere a pressione ridotta, e si esaurisce il residuo con alcool assoluto. Filtrando dal cloruro di argento, ed evaporando l'alcool nel vuoto, si ottiene l'acido glicerofosforico in forma di liquido denso, sciropposo, che non cristallizza nemmeno per lungo riposo. Del resto, da una soluzione alcoolica concentrata si separa il medesimo liquido per aggiunta di molto etere assoluto. Come già dissi, anche il glicerofosfato di brucina che si ottiene da quest'acido (aggiungendo alla sua soluzione in alcool assoluto la quantità stechiometrica di brucina sciolta pure in alcool) risulta identico con il β.glicerofosfato di brucina di Tutin e Hann. Per effettuare questo confronto. la soluzione alcoolica testè accennata venne addizionata di molto etere assoluto, ed il sale di brucina così precipitato venne cristallizzato una sola volta dall'alcool diluito. Si ebbero degli aghi tozzi, riuniti a rosetta, del tutto simili nell'aspetto al sale di brucina sopra descritto, ottenuto dal glicerofosfato di bario. Il sale seccato a 100° fondeva medesimamente a 158°

Calcol. per $(C_3H_7O_2)H_2PO_4 . 2(C_{23}H_{26}N_2O_4 11^1/_2H_2O$: H_2O % 17,7

Trovato: H_2O % 17,7

L'identità di questo sale *(a)* con quello *(b)* da me ottenuto dal glicerofosfato di bario, e di entrambi con il β glicerofosfato di brucina ottenuto e descritto da Tutin e Hann, può rilevarsi a colpo d'occhio dal seguente quadro:

	P. f.	Aspetto	H_2O di crist.	Deviazione ottica in sol. acquosa	Deviazione ottica in sol. alcoolica
β Glicerofosfato di brucina (Tutin e Hann)	157°-158°	cristalli aghiformi	11 $^1/_2$ mol.	—28°,9'	—28°,1'
Glicerofosfati di brucina ottenuti indirettamente dal sale Poulenc	*a* 158°	cristalli aghiformi	11 $^1/_2$ mol.	—24°,00'	—28°,32'
	b 158°	cristalli aghiformi	11 $^1/_2$ mol.	—24°.00'	—28°,2'

Roma, Istituto chimica-farmaceutica della R. Università.

Sintesi in Chimica organica per mezzo della luce VII. Fotosintesi di un nuovo alcaloide dall'acetofenone e l'ammoniaca;

di E. PATERNÒ e C. MASELLI.

Lo studio dell'azione della luce sulle sostanze azotate ha senza dubbio una importanza grandissima, e forse potrà in avvenire servire a chiarire la formazione delle sostanze azotate nelle piante. Ma finora non sono conosciuti che fatti isolati, e manca uno studio sistematico dell'argomento.

Ciamician e Silber che hanno, con una serie di ricerche, provato quanto sia estesa sotto l'influenza della luce l'azione riduttrice degli alcooli sulle sostanze più svariate, hanno pure preso in considerazione il comportamento di molti nitroderivati (nitrobenzolo, nitrotoluoli, nitroaniline, nitrobenzaldeide) con l'alcool etilico ed alcuni suoi omologhi, ed il comportamento di altri nitroderivati (nitrobenzaldeide, nitropiperonalio) col benzolo, ecc.

Essi oltre alla trasformazione dell'aldeide nitrobenzoica in acido nitrosobenzoico ([1]) hanno trovato che dai nitroderivati degli idrocarburi aromatici si ottengono le chinaldine, probabilmente dovute alla reazione fra l'anilina e dei suoi omologhi, e l'acetaldeide, primi prodotti dell' azione fra nitrobenzolo ed alcool, secondo il processo di sintesi di Döbner e v. Miller.

$$C_6H_5.NH_2+2CH_3COH = C_9H_6N(CH_3)+2H_2O+2H$$

Per altri composti azotati come l'alloxana si ha la semplice riduzione in alloxantina; altri come le ossime passano da una forma stereoisomera in un'altra.

La reazione ([2]) tra l'acido cianidrico e l' ammonaldeide, non può considerarsi come fotosintesi, perchè avviene lo stesso senza la luce, per quanto meno completa.

Fra le trasformazioni dei nitrocomposti per mezzo della luce importante è quella di Engler e Dorant ([3]) che condusse alla sintesi dell'indaco dal benziliden-o-nitroacetofenone.

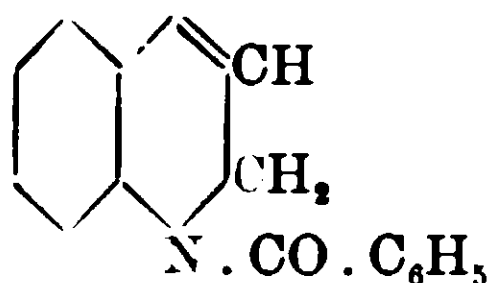
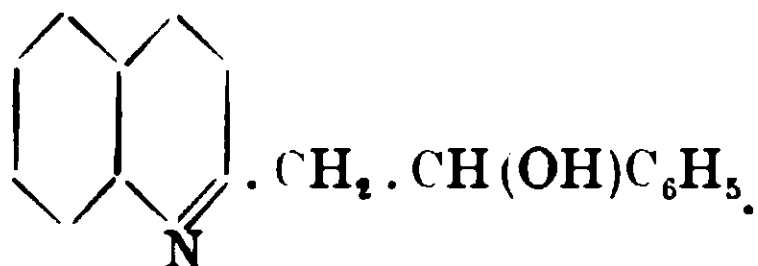
Anche interessanti sono le esperienze di Benrath ([4]) sull'azione

([1]) Gazz. chim. ital. 1903. p. I, 355.
([2]) Ciamician e Silber. Gazz. chimica ital. 1907, I. 266.
([3]) Berichte 28, 2497 1895.
([4]) Journal f. Prack. Chemie, 1906, t. 73, p 383.

della benzaldeide con la chinolina e la chinaldina che agiscono diversamente, la prima dando

$$\text{(struttura)} \; CH \; CH_2 \; N.CO.C_6H_5$$

la seconda

$$\text{(struttura)} \; .CH_2.CH(OH)C_6H_5 \; N$$

In certi casi i nitroderivati agiscono come ossidanti rispetto alle aldeidi salicilica cinnamica, piperonal, vanillina, ohe sono trasformate nei relativi acidi ([1]).

Da quanto abbiamo sommariamente esposto risulta che lo studio dell'azione della luce sui composti azotati si è finora limitato ai soliti fenomeni di riduzione e di ossidazione, o ad ottenere delle trasformazioni o intramolecolari o più complesse, ma nessuna esperienza è nota nella quale sia stato introdotto l'azoto in una molecola di un altro composto qualsiasi: in altri termini nessuna sintesi di composti organici azotati è stata conseguita per l'azione della luce, partendo da composti contenenti l'azoto inorganico.

Noi abbiamo iniziato una serie di ricerche a questo scopo, dirette principalmente ad introdurre nella molecola organica l'azoto fornito dai più semplici composti azotati inorganici, idrogenati o ossigenati.

Abbiamo cominciato dallo studio dell'azione dell'alcool sul benzofenone in presenza di ammoniaca, di sali ammoniacali e di nitrati, ed è notevole il fatto che nel caso del nitrato di calcio si ha senza dubbio una riduzione di questo sale e la formazione di una sostanza organica azotata. Anche fra acetofenone, acetato ammonico ed alcool ha luogo una reazione con formazione di una sostanza dotata di un forte fluorescenza verde, anch'essa azotata. Ma in questa comunicazione esporremo soltanto lo studio dell'azione del-

([1]) Ciamician e Silber, Gazz. chim. ital 1906. II, 201.

l'ammoniaca alcoolica sull'acetofenone, che ci ha condotto alla sintesi di un importante alcaloide, della quale è stato dato l'annunzio sin dal 29 maggio 1909 in una conferenza tenuta a Londra da uno di no al VII Congresso di chimica applicata [1].

Cominceremo dal dire che esperienze comparative fatte nelle stesse condizioni ci hanno provato che la reazione non avviene fuori dell'azione diretta della luce solare.

In una prima esperienza furono esposti alla luce in tubo chiuso gr. 10 di acetofenone sciolti in cmc. 50 di ammoniaca alcoolica satura, per la durata di otto mesi, e cioè dal 5 agosto al 15 aprile 1908. La soluzione in principio incolora, va mano mano colorandosi in giallo cedrino sempre più intenso, ma resta sempre limpida. All'apertura del tubo non si nota pressione.

Eliminato l'alcool a b. m. il residuo oleoso viene sottoposto alla distillazione in corrente di vapore; l'acqua ottenuta con la distillazione si presenta opalescente ed odora debolmente di acetofenone. La parte oleosa rimasta nel palloncino viene separata dall'acqua e sciolta in alcool bollente: la soluzione filtrata ed abbandonata a lenta evaporazione in cristallizzatore a temperatura ordinaria, deposita dei grossi cristalli trasparenti, incolori, disseminati in seno ad una resina gialla molle; trattando la massa a freddo con etere, questo scioglie la resina ed i cristalli rimasti indisciolti sono raccolti su filtro, lavati con etere e purificati per cristallizzazione nel benzolo.

Così purificato il nuovo prodotto si fonde a 227° senza decomposizione; riscaldando una piccola porzione in tubicino da saggio, svolge fumi bianchi che hanno reazione alcalina e la sostanza sublima senza apparente decomposizione. È poco solubile nell'acqua, anche all'ebollizione; si scioglie meglio nell'alcool e la soluzione possiede forte reazione alcalina. Si scioglie a freddo nell'acido acetico glaciale, con acido solforico concentrato la sostanza ingiallisce, ma non si carbonizza, e a caldo si scioglie completamente. Se a questa soluzione raffreddata si aggiunge un cristallino di bicromato potassico, si ottiene quasi subito un'intensa colorazione verde smeraldo.

In una seconda preparazione furono esposti all'azione della

(1) Vedi anche Gazz. chimica ital. 39, II, p. 213

luce gr. 50 di acetofenone sciolti in cc. 250 di ammoniaca alcoolica dal 27 settembre al 20 gennaio, cioè per 4 mesi circa; e si tentò di separare in modo diverso l'alcaloide nella speranza di ottenere un migliore rendimento.

Distillato l'alcool a b. m. il residuo oleoso che pesava gr. 60, si divise in due parti; una si trattò con acido acetico, l'altra con acido cloridrico diluito; col primo si ebbe soluzione completa, con il secondo rimase una buona quantità di resina indisciolta; alla soluzione acetica si aggiunse acqua che precipitò un olio bruno, e le due soluzioni acquose acide separate dalla parte insolubile, furono filtrate e precipitate con ammoniaca; si separa un olio che si raccoglie lentamente, e che tende a solidificarsi; ma che non si rapprende.

Si scioglie a caldo in alcool e la soluzione, dopo evaporazione spontanea del solvente, lascia un olio completamente solubile in acido acetico; aggiungendo a questa soluzione poco acido cloridrico ed alcool, si separano cristallini bianchi che furono riconosciuti per il cloridrato della base fusibile a 227°.

La parte resinosa insolubile in acido cloridrico diluito, viene sciolta nella miscela di etere e ligroina, e la soluzione abbandonata all'evaporazione spontanea.

In seno al residuo si notano grossi cristalli trasparenti che possono raccogliersi con maggiore facilità dopo che la massa bruna vischiosa è rimasta per un giorno ad asciugare su mattonella porosa. Purificati per cristallizzazione da una miscela di alcool (1 parte) e ligroina (3 parti), si fondono a 122° e sono dell'*acetofenonpinacone.*

In una terza preparazione in cui s'impiegarono gr. 50 di acetofenone e cmc. 250 di ammoniaca alcoolica, per una durata di insolazione uguale alla precedente, si lasciò evaporare l'alcool a temp. ord. e il residuo oleoso si riscaldò per un giorno su b. m. bollente; si separano cristallini bianchi che possono essere raccolti trattando il tutto con etere che scioglie solamente la parte resinosa. La parte cristallina, dopo asciugata all'aria, pesa gr. 5 e riscaldata si rammollisce verso 200° (base impura).

La soluzione eterea ha colore giallo e, dopo evaporazione spontanea dei solvente, lascia un olio denso giallo (gr. 50) che emana odore aromatico. Quest'olio viene nuovamente sciolto in etere e

alla soluzione si aggiunge tanto etere di petrolio finchè si produce intorbidamento. Dopo lungo riposo si trovano attaccate alle pareti del vaso delle goccioline oleose: si decanta allora la soluzione limpida e si scioglie in etere il residuo oleoso. La soluzione eterea, dopo evaporazione spontaneadel solvente. lascia una resina gialla vischiosa. Dalla soluzione etere aggiunta dell'etere di petrolio, distillando il solvente su b. m.. si ricava un liquido giallo oleoso trasparente con odore che ricorda quello dell'acetofenone. Seminato con alcuni cristalli di acetofenonpinacone, non si ha accenno a cristallizzazione; allora si sottopone il liquido alla distillazione. Col riscaldamento si sviluppano vapori con reazione alcalina. ma non si avverte odore ammoniacale.

Si raccolgono diverse porzioni, alla temperatura di 180-260°, 260-300° (in quantità maggiore delle altre). 300-320°, che si presentano tutte come liquidi gialli oleosi, mentre l'ultima porzione che distilla a 320-335° è molto più densa, di colore giallo carico, e col raffreddamento si rapprende in una massa cristallina impregnata di olio; separato questo per assorbimento sopra mattonella, e ricristallizzato il residuo esso è costituito da alcaloide puro. Le prime porzioni furono trattate con acido cloridrico e distillate col vapor d'acqua; è trasportato un olio che bolle fra 185-205° e fu riconosciuto dal punto di fusione del fenilidrazone per acetofenone inalterato.

In una quarta preparazione finalmente furono esposti al sole dal 27 luglio 1909 al 18 marzo 1910 gr. 100 di acetofenone e cmc. 500 di ammoniaca alcolica. Con l' evaporazione spontanea del l'alcool si separano dal liquido giallo grossi cristalli incolori trasparenti che raccolti su filtro e lavati con etere, dopo essiccazione all'aria si fondono a 180-200° (gr. 12). Continuando l'evaporazione a temperatura ordinaria, si ottiene in definitiva una resina gialla trasparente, disseminata di altri cristalli che raccolti e lavati come prima, pesano gr. 5 e si fondono a 150-190° (base impura).

La parte resinosa (gr. 50) viene riscaldata per un giorno su b. m. bollente. ma non lascia separare altri cristalli. Dopo lungo riposo, accennando la massa pastosa a solidificare, si distende su mattonella porosa, e si può in tal modo raccogliere una sostanza solida (gr. 14,5) che lavata a freddo con etere di petrolio, in parte si scioglie colorando in giallo il solvente. La parte cristallina in-

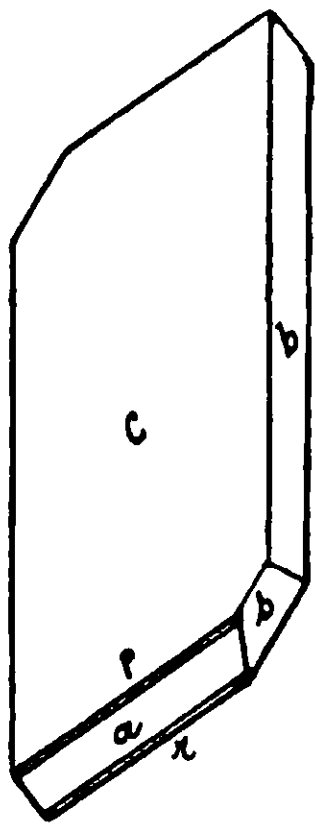
disciolta (gr. 10) è solubile a caldo nel benzolo, ma col raffreddamento non torna a separarsi. Aggiungendo alla soluzione benzolica il triplo volume di etere di petrolio, dopo lungo riposo si separano cristalli riuniti in mammelloncini (base impura), mentre dalla soluzione decantata per evaporazione del solvente, si separano altri cristalli fusibili a 20° che sono di acetofenone. Complessivamente dai gr. 100 di acetofenone si ebbero circa 20 gr. dell'alcaloide ancora non del tutto puro, e possiamo affermare che anche nelle altre preparazioni mai si giunse ad avere di alcaloide un peso maggiore del 20 % dell'acetofenone adoperato.

Il nuovo alcaloide si termina di purificare sciogliendolo a caldo nell'alcool e lasciando evaporare la soluzione a temperatura ordinaria.

Si hanno così grossi cristalli trasparenti, molto ben definiti, e dei quali il prof. Zambonini si compiacque di fare lo studio.

Sistema cristallino: triclino

$$a : b : c = 1,5017 : 1 : 1,5993$$
$$\alpha = 91^\circ\ 21\,{}^1/_2$$
$$\beta = 106\ \ 14$$
$$\gamma = 79\ \ 50\,{}^1/_2$$

Forme osservate: *c* {001}, *b* {010}, *a* {100}, *p* {101}, *r* {$\bar{1}$01}, *s* {11$\bar{1}$}. I cristalli studiati sono tutti più o meno fortemente tabulari secondo {001} ed allungati nella direzione dell'asse *a*. Nella zona {010} spesso la forma dominante è {100} ed allora, come nell'attigua figura {101} e {$\bar{1}$01} sono affatto subordinati: in altri casi, invece, {101} è molto più estesa di {100} e di {$\bar{1}$01}, che possono diventare esilissime. Non sono rari i geminati secondo la legge: piano di geminazione {001}.

Di solito i cristalli dei quali ho potuto disporre sono piuttosto mal conformati: le loro facce sono piane e le misure vanno soggette ad oscillazioni piuttosto forti. Alcuni pochi, però, hanno fornito buone misure ben concordanti, che si sono poste a base del calcolo delle costanti.

Spigoli misurati	Media delle misure	Calc.
(001) : (010)	91° 33'	*
(001) : (100)	73 45	*
(100) : (010)	100 11	*
$(00\bar{1}) : (11\bar{1})$	66 40	*
$(010) : (11\bar{1})$	41 37	*
$(001) : (\bar{1}01)$	55 54	56° 7'
$(010) : (10\bar{1})$	97 40	97 33
$(10\bar{1}) : (11\bar{1})$	56 2	55 56
(001) : (101)	38 30	38 34
$(010) : (0\bar{1}0)$	3 0	3 6

Sfaldatura un po' imperfetta parallelamente a {010}.

Su (001) una direzione di massima estinzione forma con lo spigolo [(101) : (010)] un angolo di 46° nell'angolo di piano formato dagli spigoli [(001) : (010)] e [(001) : (100)]. In luce convergente si osserva, sempre su (001) un asse ottico all'orlo del campo.

La sostanza alla stato di purezza fonde a 227° senza decomposizione. E' poco solubile nell'acqua anche all'ebollizione; poco nell'etere e nell'etere di petrolio a freddo; si scioglie meglio nell'alcool e la soluzione possiede forte reazione alcalina. Si scioglie negli acidi acetico, solforico, nitrico; con acido cloridrico dà il sale poco solubile. All'analisi:

	Trovato °/₀	Calcolato per $C_{18}H_{18}N_2$
C	82,33	82,4
H	7,15	6,9
N	10,84	10,7

Non è possibile determinare il p. m. col metodo crioscopico adoperando la benzina ed abbiamo dovuto ricorrere all'acido acetico, dal quale facilmente è salificata. I risultati ottenuti sono i seguenti:

Concentrazione della soluz.	Abbassamento termom.	Peso molecolare trovato
2,79	0°,42	256.0
3,35	0 51	254,5
4.28	0. 56	294,8
5,25	0. 70	291,0
		Media 274.0

Calcolato per la formola $C_{18}H_{18}N_2$, P.M. = 262.

Col metodo ebullioscopico, impiegando come solvente l'etere, non si potè determinare la grandezza molecolare del composto, perchè anche la soluzione satura che ha la concentrazione di 1,508 %, bolle alla stessa temperatura del solvente, cioè dà una soluzione colloide. come ha provato il prof. Paternò con parecchi altri alcaloidi (¹).

Si prepararono alcuni sali della nuova base.

Il *nitrato* fu ottenuto sciogliendo la sostanza in acido nitrico concentrato (la soluzione ingiallisce leggermente col riscaldamento); per aggiunta di acqua si separarono abbondanti fiocchi bianchi che purificati per cristallizzazione nell'acqua, fornirono una polvere bianca cristallina fusibile a 258° con decomposizione.

Il *cloridrato* si ottiene per aggiunta di acido cloridrico fumante alla soluzione alcoolica o acetica della base. Si separa come polvere bianca cristallina che riscaldata fino a 270° non si fonde. A piccole porzioni, si può cristallizzare nell'acido acetico diluito e si separa dalla soluzione in lunghi cristalli aciculari bianchi, riuniti a ciuffetti. Riscaldato a 350° (temperatura del bagno esterno) in corrente di acido cloridrico secco, non si altera. All'analisi:

I. Gr. 0,1352 di sostanza sciolti in acqua acida per aggiunta di acido nitrico, consumarono cmc. 4,5 di soluzione decinormale di $AgNO_3$ (Vohlard).

II. Gr. 0.1246 di sostanza consumarono cmc. 4.1 di $AgNO_3$ $N/_{10}$.
Donde in 100 parti:

	Trovato HCl %	Calcolato per $C_{18}H_{18}N_2$.HCl
I.	12.14	12,22
II.	12,04	—

Per aggiunta di ammoniaca alla soluzione acquosa-alcoolica o acetica del cloridrato, si riottiene la base fusibile a 227°.

(¹) Rendiconti della Soc. Chim. Ital. 1910, p. 301.

Il *cloroplatinato* venne preparato per aggiunta della soluzione concentrata di cloruro di platino a quella acquosa-aloolica del cloridrato della base, contenente un eccesso di acido cloridrico. Si separa in laminette di color roseo carnicino e di aspetto sericeo; riscaldato in tubicino a 260° incomincia ad annerire e si decompone rapidamente. All'analisi:

I. Gr. 0,2194 di sostanza calcinati lasciarono gr. 0,0462 di platino.

II. Gr. 0,2986 di sostanza calcinati lasciarono gr. 0,0650 di platino. Donde si ha:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$[C_{18}H_{18}N_2 . HCl]_2 . PtCl_4$
Pt %	21.05	21,76	20,86

Il *sale d'argento* fu preparato per azione diretta della soluzione di nitrito d'argento su quella acquosa-alcoolica della sostanza. Si separa sotto forma di polvere amorfa bianca.

Il *nitroso* derivato della base si prepara sciogliendola con lieve riscaldamento in un miscuglio di acetico glaciale e di alcool e aggiungendo una soluzione acquosa di nitrito potassico al 20 %, addizionata di acido acetico. Col riscaldamento ha luogo una viva reazione, con abbondante svolgimento gassoso (si avverto l'odore del nitrito d'etile) e separazione di laminette lucenti.

Il precipitato raccolto su filtro, lavato con acqua e asciugato all'aria si fonde a 215° in un liquido bruno che lentamente si decompone. E' molto solubile in alcool e per aggiunta di acqua alla soluzione si separa il prodotto allo stato oleoso, nè è più possibile averlo cristallino. Allora si lava il prodotto cristallino con benzolo a caldo, ove è poco solubile, si raccoglie su filtro e lasciato essiccare all'aria si fonde a 218° con decomposizione.

All'analisi gr. 0,1356 di sostanza diedero cmc. 15.3 di N a 15° e 752 mm. Donde si ha:

Calcolato per $C_{18}H_{17}N_2 . NO$: N % 14,4; Trovato: N % 13.07.

I risultati finora ottenuti mostrano ohe il nuovo alcaloide avuto per azione della luce sulla soluzione dell'acetofenone nell'ammoniaca alcoolica è una base monoacida, priva di ossigeno e che corrisponde alla formola grezza $C_{18}H_{18}N_2$. Dà sali stabilissimi

con gli idracidi, fornisce pure un sale di argento ed un mononitroso derivato.

La formazione di questo alcaloide non può interpretarsi con una reazione stechiometrica semplice. La sua formola grezza $C_{18}H_{18}N_2$ tende a far supporre che alla sua genesi oltre a due molecole di acetofenone e a due di ammoniaca concorra la molecola dell'alcool per fornire gli altri due atomi di carbonio; ma non è necessario che l'alcool agisca come tale, perchè nelle condizioni della esperienza è sempre possibile che intervenga sotto forma di etilammina, o sotto forma di aldeide o di un suo composto ammoniacale. Ma che che ne sia dall'addizione pura e semplice dei primi tre prodotti, eliminando l'ossigeno sotto forma di acqua, si perviene ad un composto $C_{18}H_{22}N_2$, oppure $C_{18}H_{20}N_2$, nel caso in cui si supponga l'intervento dell'aldeide. Onde è necessario ammettere che per la formazione dell'alcaloide intervenga una ossidazione che elimini 4 o 2 atomi d'idrogeno, cosa del resto naturalissima in presenza dell'acetofenone che si trasformerebbe in acetobenzopinacone che abbiamo riscontrato nei prodotti della reazione.

In vista di tante complicazioni noi non tenteremo nemmeno di scrivere come ipotesi una formola di struttura. Sono necessarie ricerche più precise che non abbiamo avuto il tempo di fare. Diremo intanto che abbiamo tentato l'ossidazione dell'alcaloide col permanganato, e la determinazione dell'alchile col processo Zeisel, ma con risultati negativi. Nemmeno possiamo affermare con certezza la presenza di un doppio legame, perchè la base in soluzione acetica scolora il permanganato nè più nè meno come l'acido acetico solo, ed in soluzione alcoolica la differenza nella velocità della reazione è così piccola che non può trarsi nessuua conseguenza.

Dobbiamo infine notare che l'alcaloide riscaldato per 3 ore in tubo chiuso a 370° si trasforma in parte in un liquido oleoso rosso bruno, ma la maggior parte resta inalterata.

Si è inoltre tentata la riduzione delia base con acido iodidrico e fosforo, secondo il metodo di Claus, impiegando gr. 3 della base bagnata con poca acqua (1 cmc.) e mescolata con gr. 6 di fosforo rosso, e aggiungendo cautamente gr. 12 di iodio Dopo 6 giorni di riscaldamento con piccola fiamma, si aggiunge acqua e si distilla in corrente di vapore. Insieme con l'acqua passa un olio leggermente colorato in giallo e con odore aromatico, ma in così

piccola quantità da non permettere alcun saggio; il residuo della distillazione. dopo allontanata l'acqua, viene ripreso con alcool e la soluzione filtrata, dopo evaporazione del solvente lascia una massa di cristallini gialli, infusibili, che costituiscono il iodidrato della base.

I risultati contenuti in questa nota erano stati ottenuti da noi circa tre anni addietro, ma volevamo prima di pubblicarli attendere i risultati di esperienze intraprese trattando l'acetofenone con soluzione di ammoniaca neil'alcool metilico e nell'acetone, e con soluzioni alcooliche di metilammina ed etilammina. Ma un temporale ruppe i tubi dopo un anno d'insolazione. e perciò in attesa delle nuove esperienze, si credette di non ritardare oltre a rendere pubbliche quelle già annunziate al congresso di Londra del 1909.

Di alcuni nuovi derivati del difenilmetano.

Nota di L. MASCARELLI, B. TOSCHI e T. ZAMBONINI.

(Giunta il 28 agosto 1911).

I.

In seguito ad alcune ricerche intraprese già da qualche tempo da uno di noi col Dott. B. Toschi, ma rimaste interrotte per la forzata lontananza di quest'ultimo dal Laboratorio, noi ci eravamo proposti di vedere se è possibile l' esistenza di composti del tipo delle basi iodoniche, contenenti però un nucleo eterociclico esatomico costituito da cinque atomi di carbonio e da uno di iodio trivalente. Dagli studii compiuti da uno di noi in questi ultimi anni [1], è risultato, che lo iodio ha tendenza a formare nuclei eterociclici pentatomici unendosi in catena chiusa con quattro atomi di carbonio. Era però da prevedersi che si sarebbero potuti ottenere con maggiore o minore difficoltà composti iodonici in cui lo iodio facesse parte di un nucleo a sei atomi. La strada naturale, che si presentava, era quella di partire da un derivato del difenilmetano

[1] L. Mascarelli. Rend. R. Accad. Lincei, *16*, II, 562 (1907); *17*, II, 580 (1908); *18*, II, 190 (1909); *19*, II, 308 (1910) e Chemiker Zeitung 1910, N. 2.

contenente due gruppi amminici nello due posizioni *orto.* Siccome alcuni derivati del difenilmetano, che si prestano a tali ricerche, si trovano in commercio in grande quantità, perchè utili all'industria tintoria. così abbiamo voluto tentare la via indicata dallo schema seguente:

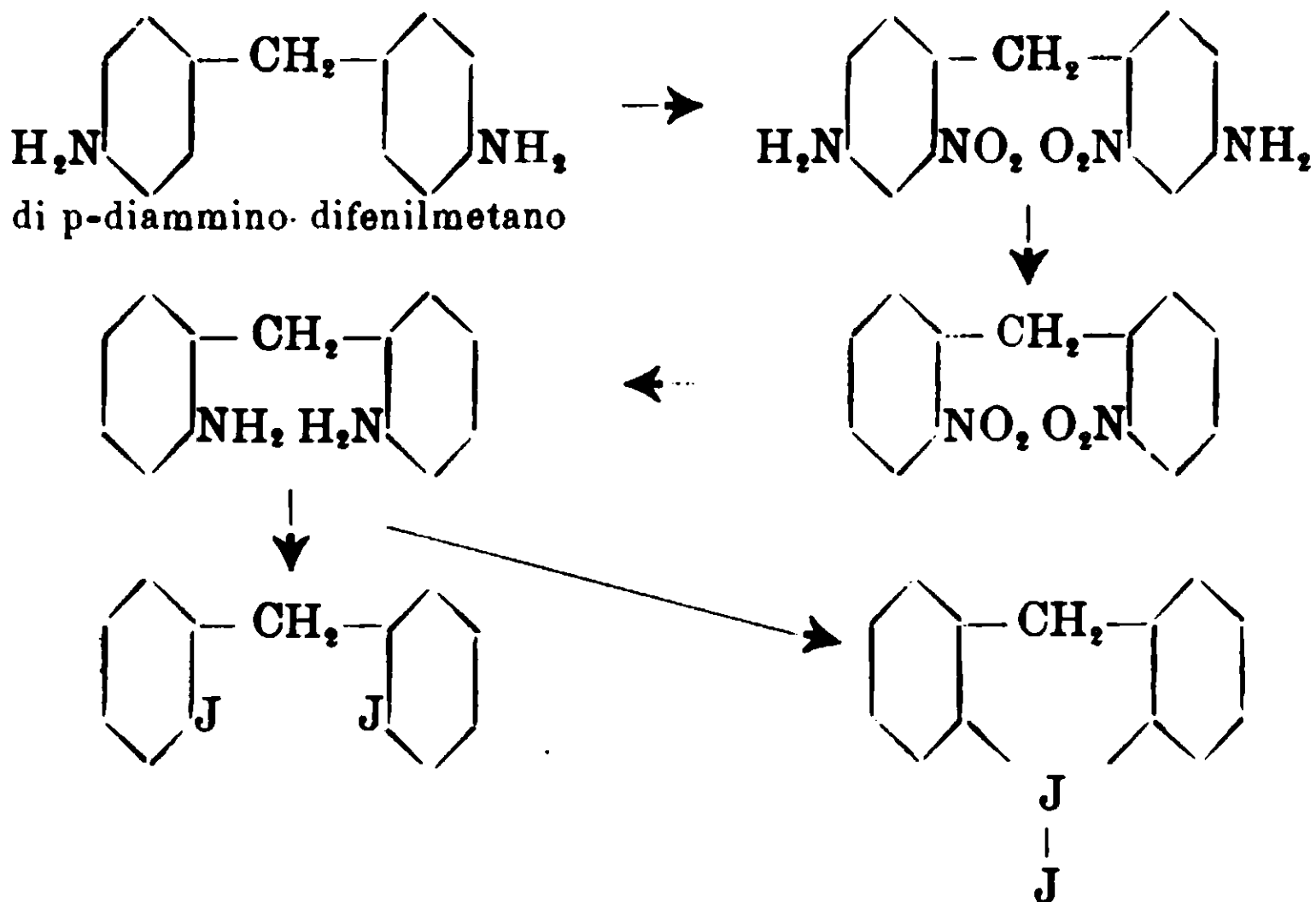
H_2N — CH_2 — NH_2 → H_2N NO_2 — CH_2 — O_2N NH_2

di p-diammino- difenilmetano

↓

NH_2 H_2N — CH_2 ← NO_2 O_2N — CH_2

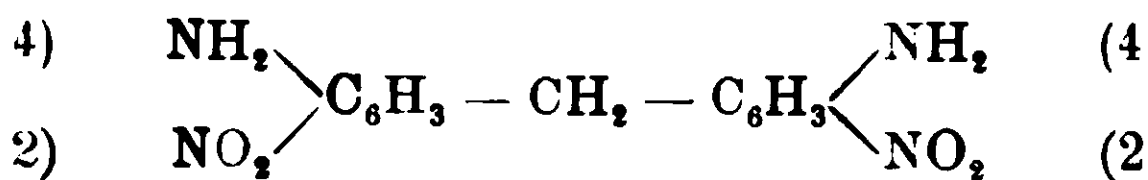
↓

J — CH_2 — J → — CH_2 — J—J

Riguardo ai risultati finali di questa serie di operazioni e cioè sulla preparazione di queste basi iodoniche per tale via ci riserviamo di tornare più tardi, quando le prove saranno ultimate; per ora possiamo solo dire, che la loro formazione in queste condizioni pare alquanto dubbia.

Però durante queste esperienze abbiamo avuto occasione di preparare alcuni derivati del p–diammidodifeailmetano non ancora descritti nella letteratura e di questi vogliamo parlare qui.

Il di–p– iiammino–difenilmetano ci venne gentilmente fornito dalla fabbrica Meister Lucius und Brüning, che qui ringraziamo sentitamente

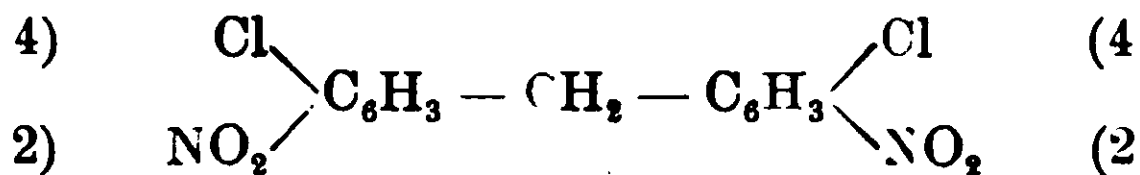
o–o'–dinitro-p-p'-diammino–difenilmetano:

$$\begin{matrix} 4) & NH_2 \\ 2) & NO_2 \end{matrix} > C_6H_3 - CH_2 - C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2 & (4 \\ NO_2 & (2 \end{matrix}$$

Questa sostanza venne preparata nitrando il p–p'-diammino–difenilmetano secondo le indicazioni di Schnitzspahn [1]. Pel no-

[1] Journal f. prakt. Ch., *65*,, 315 (1902).

stro scopo era inutile avere il prodotto puro e cristallino: noi lo ottenemmo sotto forma di polvere gialla fondente verso 200° (il prodotto, cristallizzato dall'alcool assoluto, fonde a 205°: Schnitzspabn).

o-o'-dinitro-p-p'-diclorodifenilmetano :

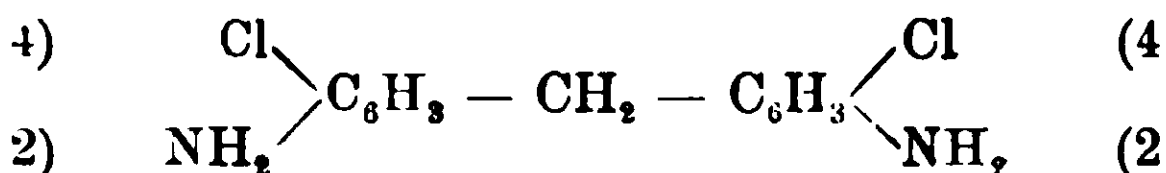
$$\begin{matrix} 4) & Cl \\ 2) & NO_2 \end{matrix} \!\!> C_6H_3 - CH_2 - C_6H_3 <\!\! \begin{matrix} Cl & (4 \\ NO_2 & (2 \end{matrix}$$

Lo si preparò dal precedente composto mediante la reazione di Sandmeyer. La soluzione cloridrica dell'o-o'-dinitro-p-p'diammino-difenilmetano (che però conteneva sospesa una certa quantità di base idrolizzata) venne mantenuta a b. m. ed entro largo pallone alla temperatura di circa 80°: vi si aggiunse la soluzione di cloruro rameoso e quindi a goccia a goccia, agitando con agitatore meccanico, la soluzione di nitrito alcalino. In tal modo si svolgono pochi vapori rossi mentre si separa pastoso il cloroderivato, che dopo raffreddamento si presenta come una massa giallastra, terrosa, friabile. Questa massa venne polverizzata ed estratta con alcool metilico, che scioglie facilmente il cloroderivato.

Dopo decolorazione con carbone animale e concentrazione si ebbero tavolette rombiche lievemente gialle dal p. f. 121-122°. L'analisi dimostrò che ha la composizione dell'o-o'-dinitro-p-p'-diclorodifenilmetano.

	Calcolato per $C_{13}H_8O_4N_2Cl_2$	Trovato	
C	47,70	47.86	—
H	2,46	2,75	—
N	8,57	8.29 ;	8.31

Esso è solubile in alcool, etere, cloroformio, benzolo, etere acetico: a differenza dell'o-o'-dinitrodifenilmetano [1] è insolubile negli alcali

o-o'-diammino-p-p'-dicloro-difenilmetano.

$$\begin{matrix} 4) & Cl \\ 2) & NH_2 \end{matrix} \!\!> C_6H_3 - CH_2 - C_6H_3 <\!\! \begin{matrix} Cl & (4 \\ NH_2 & (2 \end{matrix}$$

[1] Journal f. prakt. Ch., *65*, 315 (1902).

Si ottiene facilmente dal relativo derivato nitrico, avanti descritto, mediante riduzione con stagno ed acido cloridrico operando in soluzione alcoolica. L'olio nerastro, che si raccoglie in fondo al recipiente, venne separato dal rimanente liquido, in questo si eliminò lo stagno coll'acido solfidrico e si precipitò la base sciolta per mezzo dell'ammoniaca.

L'ottenere il derivato cloroamminico puro presenta alcune difficoltà: noi preferimmo sciogliere il prodotto in molto acido cloridrico e poi riprecipitare la base con ammoniaca. Ripetendo alcune volte questa operazione si ottiene una sostanza, che cristallizza abbastanza bene dall'acqua in aghi bianchi, leggeri, aventi il p. f. 130-131°.

Una ulteriore purificazione si ottiene ricristallizzandolo dall'etere di petrolio, dal quale per raffreddamento si separa in aghi incolori translucidi fondenti a 130°: oppure ricristallizzandolo dall'alcool acquoso, si ottiene così in prismi compatti incolori e trasparenti che fondono a 131°.

Dalla analisi si ebbero i numeri richiesti pel p-p'-dicloro-o-o'-diammino-difenilmetano.

Calc. per $C_{13}H_{12}N_2Cl_2$: C 58,43; H 4,52; N 10,49; Cl 26.56.
Trovato: C 58,70; H 4,67; N 10.71; Cl 27.01.

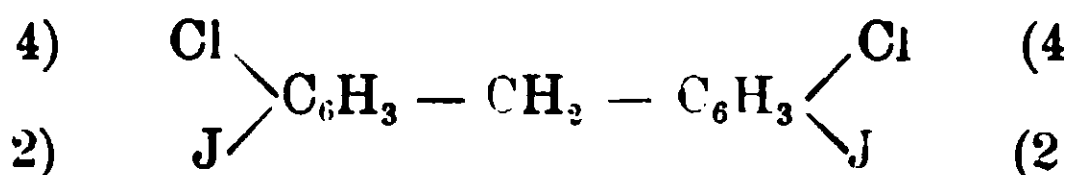
Anche la determinazione del peso molecolare, fatta crioscopicamente in benzolo, diede i valori richiesti per la $C_{13}H_{12}N_2Cl_2 = 267$:

Concentrazione	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato (k = 51)
1,030	0,20	263
2,475	0,47	269

Esso è facilmente solubile in alcool, etere, etere acetico, benzolo, toluolo, poco in etere di petrolio, assai poco in acqua bollente.

Si scioglie facilmente in acido cloridrico diluito, ma tosto riprecipita sotto forma di polvere bianca cristallina il bicloridrato. Questo può essere ricristallizzato da un miscela di 1 parte di acido cloridrico e 3 parti di acqua, allora si ottiene in bei cristalli aciculari, incolori, fondenti a 148 150°.

o-o'-di-iodio-p p'-di-cloro-difenilmetano :

$$\begin{matrix} 4) & Cl \searrow & & \swarrow Cl & (4 \\ & & C_6H_3 - CH_2 - C_6H_3 & & \\ 2) & J \nearrow & & \searrow J & (2 \end{matrix}$$

Si prepara dal composto precedente mediante la formazione del derivato tetrazoico e successiva scomposizione di questo con ioduro potassico. La massa solida, che si forma in questa reazione, venne raccolta e seccata, quindi estratta a ricadere con etere, che asporta il derivato iodurato. Per la purificazione trovammo conveniente scacciare completamente l'etere e riprendere il residuo parecchie volte con etere petrolico. Questo solvente scioglie, sebbene lentamente e in piccola quantità il derivato iodurato, mentre lascia indisciolta la sostanza resinosa che l'accompagna. Per concentrazione della soluzione in etere petrolico il prodotto ha tendenza a separarsi oleoso, per ciò è utile eliminare dapprima il solvente e ricristallizzare il prodotto dall'alcool metilico, previa decolorazione con carbone animale. Ottenemmo così cristalli bianchi bene sviluppati, fondenti a 77-78° ed aventi la composizione dell'o-o'-diiodio-p-p'-dicloro-difenilmetano.

	Calcolato per $C_{13}H_8Cl_2J_2$	Trovato	
C	31.91	32,55	32,27
H	1.65	2,05	1.84
Cl + J	66,14	66.84	—

Anche pel peso molecolare (determinato crioscopicamente in benzolo) avemmo valori concordanti con quelli che si calcolano per la: $C_{13}H_8Cl_2J_2 = 489$.

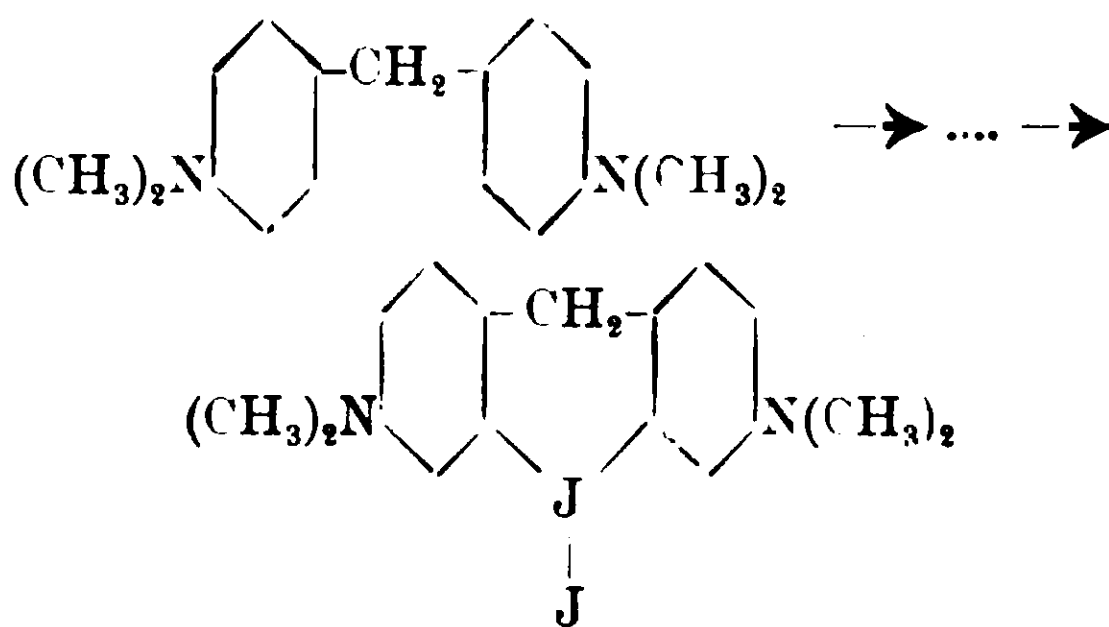
Concentrazione	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato (k = 51)
1,609	0,17	483
3.081	0 33	477

Questo composto è solubile in alcool metilico, etilico, più facilmente in etere, benzolo, toluolo, cloroformio, etere acetico, difficilmente in etere petrolico. Cristallizza anche dall'acido acetico glaciale in prismi incolori e compatti.

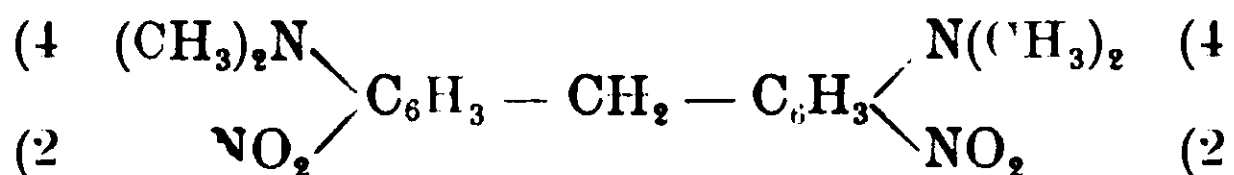
Collo stesso scopo dianzi accennato venne intrapresa col Dott. T. Zambonini una serie di ricerche partendo dal tetrametil-p-p'-diammino-difenilmetano (I), altro prodotto che si prepara in grande nell'industria chimica e che noi potemmo avere dalla fabbrica Meister Lucius und Brüning.

Tale sostanza avrebbe dovuto dare, per analogia a quanto si prevedeva col di-p-diammino-difenilmetano, una base iodonica avente un nucleo formato da 5 atomi di carbonio e una di iodio trivalente (II):

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-N(CH_3)_2 \longrightarrow \ldots \longrightarrow$$

$$(CH_3)_2N \quad -CH_2- \quad N(CH_3)_2$$
$$J$$
$$|$$
$$J$$

Anche a questo proposito le nostre ricerche non possono dirsi finite: gli indizi, che finora potemmo avere circa la formazione della base iodonica, sono troppo incerti per poter decidere ai riguardo. Ci proponiamo quindi di ritornare più tardi sull'argomento.

La difficoltà che si incontra in questa via è quella di passare dall'o o'-diammino-p-p'-tetrametildiammino-difenilmetano al relativo derivato contenente lo iodio in luogo dei due gruppi amminici. La nitrazione del p-p'-tetrametildiammino difenilmetano venne fatta seguendo le prescrizioni di Pinnow ([1]). L'o-o'-dinitro-p-p'-tetrametil-diammino-difenilmetano

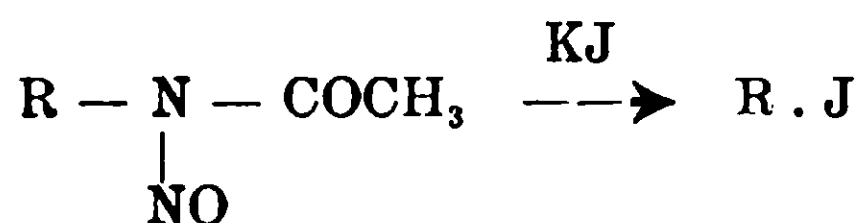
$$\begin{matrix}(4 & (CH_3)_2N \\ (2 & NO_2\end{matrix} \!\!>\! C_6H_3 - CH_2 - C_6H_3 \!<\!\! \begin{matrix}N(CH_3)_2 & (4 \\ NO_2 & (2\end{matrix}$$

così ottenuto si presentava, dopo cristallizzazione dall'acido acetico, in prismi rossi dal p. f. 192°. Pinnow (l. c.) ed Ullmann e Marie ([2]), che lo prepararono più tardi, dànno il p. f. 195°. Per noi non occorreva una maggiore purificazione.

([1]) Ber. d. Ch. Ges. *27*, 3162 (1894).
([2]) Ber. d. d. Ch. Ges., *34*, 4315 (1901).

Avemmo occasione di notare che, se durante la nitrazione la temperatura si innalza sopra 0°, si ottengono prodotti di nitrazione fondenti a una temperatura più bassa (da 80° a 125°).

La riduzione di questo nitroderivato a derivato amminico venne fatta con cloruro stannoso conformemente ai dati di Pinnow (l. c.). L'o-o'-diammino-p-p'-tetrametildiammino-difenilmetano, fu cristallizzato dall'alcool, e fondeva a 141°.

La sostituzione in tale composto dei gruppi amminici mediante lo iodio avviene con rendimento scarsissimo applicando il metodo che ordinariamente si segue in casi analoghi (preparazione del derivato diazoico e successiva scomposizione con ioduro potassico) perchè, come già ebbe a far notare Biehringer [1], tale sostanza, nella reazione con nitrito sodico, dà subito il derivato ossidrilato per immediata scomposizione del composto tetrazoico. Si cercò allora di operare in ambiente privo di acqua e si provò in soluzione di acido solforico concentrato, come pure di alcool assoluto, così pure si provò in presenza di ioduro rameoso: si ebbero risultati poco soddisfacenti. Avremmo voluto seguire un'altra via suggeritaci da un lavoro di Bamberger [1]. Questo Autore dimostra, che la nitrosoacetanilide si comporta come un derivato diazoico. per cui si poteva sperare nel caso nostro di compiere il passaggio:

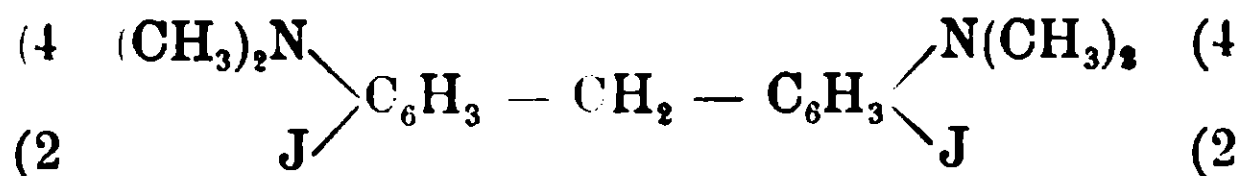
$$R - \underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{N}} - COCH_3 \xrightarrow{KJ} R.J$$

Senonchè già Pinnow [2] ebbe a osservare che l'o-o'-diammino-p-p-tetrametildiammino-difenilmetano non dà acetilderivato, nè bollito con acido acetico nè con anidride acetica.

Ci accorgemmo da queste prove che, sebbene in piccola quantità, si sarebbe potuto ottenere il prodotto iodurato compiendo sul derivato amminico la reazione diazoica in presenza di ioduro potassico. E così venne fatto.

Il prodotto di questa reazione fu estratto con etere, la soluzione eterea fu lavata con idrato sodico per eliminare il composto ossidrilato contemporaneamente formatosi; scacciato l'etere rimase

(1) Journ. f. prak. Ch. *54*, 247 (1896).

un residuo cristallino nerastro. Questo venne sciolto in alcool ordinario, decolorato con carbone animale e poi cristallizzato. Si ebbero pagliette incolore dal p. f. 123°. Purtroppo ne ottenemmo solo quanto occorse per le analisi, le quali dimostrarono che esso ha la composizione dell'o-o' *diiodio-p-p'-tetrametildiammino-difenilmetano* :

$$\begin{matrix}(4 & (CH_3)_2N \\ (2 & J\end{matrix}\Big\rangle C_6H_3 - CH_2 - C_6H_3\Big\langle\begin{matrix}N(CH_3)_2 & (4 \\ J & (2\end{matrix}$$

Calc. per $C_{17}H_{20}N_2J_2$: C 40,30 ; H 3,98 ; N 5,55 ; J 50,17.
Trovato : C 40,86 ; H 4,42 ; N 6,08 ; J 49,54

La scarsità di prodotto non ci permise un'ulteriore purificazione.

Esso è solubile in alcool bollente, poco in etere di petrolio, molto in benzolo e cloroformio: dall'etere acetico cristallizza in aghi incolori.

In questo modo noi avevamo esaurita la provvista di o-o'-diammino-p-p'-tetrametildiammino-difenilmetano e non potemmo prepararci altro prodotto iodurato ; del resto il rendimento di tale reazione è così scarso, che non invita ad insistere oltre. Bisognerà preparare questo composto iodurato per altra via.

Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

Azione della luce sull' aldeide benzoica in presenza di iodio.

Nota II e III di L. MASCARELLI e G. BOSINELLI.

(*Giunta il 28 agosto 1911*).

Lo studio del comportamento dell'aldeide benzoica in presenza di iodilbenzolo e sotto l'azione della luce, che già altra volta [3] venne fatto da uno di noi, aveva posto in evidenza la formazione di alcuni prodotti assai interessanti, fra cui vennero allora carat-

(1) Ber. d. Ch. Ges., *27*, 915 (1894) e *30*, 368 (1897).
(2) Ber. d. d. Ch. Ges., *27*, 3163 (1894).
(3) L. Mascarelli, Rend. Acc. Lincei, *15*, II. 375 (1906) e Gazz. chim. ital., *36*, II, 670 (1906).

terizzati lo stilbene e un corpo solido, poco solubile negli ordinarii solventi, ma cristallizzabile dall'acido acetico, sostanza questa (p. f. 250°) che l'analisi elementare e la determinazione del peso molecolare fecero ritenere come un trimero dell'aldeide benzoica stessa. Contemporaneamente si ebbe anche un prodotto oleoso, il quale, per la esigua quantità ottenuta, non potè essere studiato oltre.

Siccome Ciainician e Silber nelle loro ricerche intorno all'azione chimica della luce ebbero ad osservare, che l'aldeide benzoica pura dà, se esposta alla luce, prevalentemente una materia resinosa, che, secondo detti Autori, è un tetramero dell'aldeide stessa [1]: mentre solo piccole quantità si trasformano nel trimero in seguito a prolungata insolazione, così era lecito nel caso nostro pensare ad una azione catalitica del iodilbenzolo o di alcuni dei suoi prodotti di decomposizione.

Le ricerche che ora esporremo furono appunto provocate da questa ipotesi.

È noto dalle esperienze finora compiute da Ciamician e Silber, che i principali prodotti originantisi per azione della luce sulla aldeide benzoica pura sono: acido benzoico, idrobenzoico, un tetramero e piccole quantità di trimero. Se invece si espone al sole la stessa aldeide assieme con iodilbenzolo [2] si hanno: acido benzoico in buona quantità, tracce di idrobenzoino, un trimero, il tetramero di Ciamician e Silber, stilbene ed un olio non caratterizzato, oltre ad altri prodotti che si formano solo in tracce.

Per meglio studiare l'andamento della reazione era necessario ripetere le esperienze con quantità maggiori di sostanza e con un'esposizione alla luce solare abbastanza prolungata. È per quest'ultima ragione, che le ricerche presenti, le quali sono una continuazione di quelle pubblicate nel 1906 [3] compaiono così in ritardo di tempo.

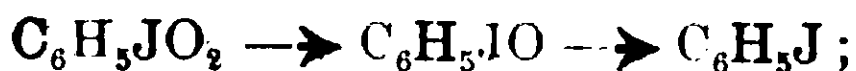
Le esperienze vennero fatte contemporaneamente con aldeide benzoica e iodosobenzolo, aldeide e iodiobenzolo, aldeide e iodio.

La durata della insolazione fu varia a seconda che ritenemmo essere compiuta la reazione.

(1) Rend. R. Acc. Lincei, *18*, I, 216 (1909).
(2) L. Mascarelli, l. c.
(3) L. c.

Fin d'ora possiamo dire, salvo ad esporre i particolari nella parte sperimentale, che l'andamento generale della reazione è unico in tutti i casi, la sola differenza sta nei rapporti relativi alle quantità dei vari prodotti, che ne prendono origine. Il risultato migliore si ebbe operando in presenza di iodio, poichè qui il rendimento in prodotto oleoso, che era il più importante fra quelli non ancora studiati, fu maggiore. La presenza del iodio ha con ogni probabilità per effetto di impedire che il processo di polimerizzazione della aldeide (formazione del tetramero resinoso) si compia con quella rapidità, che non permette di arrestarsi ai prodotti intermedi. Difatti mentre Ciamician e Silber [1] ottennero gr. 82,5 di tetramero da 100 gr. di aldeide pura, noi ne avemmo, operando in presenza di iodio, pochi grammi (circa 5 %) inoltre ottenemmo più dell'1,5 % di trimero e in massima parte un prodotto oleoso bollente a 189-191° e 18 mm. che si mostrò avere peso molecolare doppio dell'aldeide benzoica.

L'interpretazione data circa il modo di agire dello iodio è in buona concordanza coi risultati avuti impiegando iodilbenzolo, iodosobenzolo e iodiobenzolo. Se facciamo astrazione dai prodotti, che si originano solo in piccola quantità, possiamo osservare come i tre composti, che più ci interessano, si formino in tutte queste esperienze, ma in quantità variabile. In presenza di iodilbenzolo, iodosobenzolo e iodiobenzolo si ottiene ancora buona quantità dello stesso tetramero resinoso, che già si forma esponendo l'aldeide pura, ma contemporaneamente si ha il trimero in quantità maggiore che non quando si operi con sola aldeide, inoltre si produce, sebbene in piccola misura, l'olio bollente a 189-191° e 18 mm. non osservato finora coll'aldeide pura. Ciò si comprende se si pensa, che tal fatto può dipendere dalle traccie di iodio, che tutti i prodotti accennati sono in grado di liberare. È noto invece che il iodilbenzolo ed il iodosobenzolo tendono a trasformarsi in iodiobenzolo:

$$C_6H_5JO_2 \longrightarrow C_6H_5JO \longrightarrow C_6H_5J\ ;$$

il quale ultimo, come tutti i ioduri organici, col tempo si altera ponendo in libertà tracce di alogeno. Comunque stiano le cose è fuori dubbio che i prodotti, che in maggior quantità si formano

[1] Rend. R. Acc. Lincei, *18*, I, 216 (1909).

dall'aldeide benzoica in presenza di iodio e sotto l'azione della luce, sono i tre seguenti, di cui riportiamo le proprietà fisiche:

1) *Un prodotto liquido*, meno mobile dell'aldeide da cui deriva, incoloro se puro, lievemente giallo per tracce di impurità, p. eb. 189-191° a 18 mm., quando è puro distilla a 315° sotto la pressione normale: ha peso molecolare doppio di quello della aldeide benzoica (Mascarelli);

2) *Un prodotto cristallino*, in aghetti bianchi dall'acido acetico, p. f. 249-250°: ha peso molecolare triplo di quello dell'aldeide benzoica (Mascarelli);

3) *Un prodotto solido amorfo*, polvere bianca o leggermente gialla, p. f. 160-170°: ha peso molecolare quadruplo dell'aldeide benzoica (Ciamician e Siiber).

L'aldeide benzoica lasciata per lungo tempo in presenza di iodio ma al buio non diede luogo alla formazione di nessuno di tali prodotti.

I fatti brevemente esposti ci fanno pensare che detta trasformazione dell'aldeide benzoica sia catalizzata dalla presenza dello iodio, inoltre che sia influenzata dalla luce.

Lo studio per caratterizzare i prodotti in parola è stato intrapreso colla sostanza che si ottenne in maggior quantità, cioè colla sostanza liquida.

L'esame ulteriore di questa sostanza permise di stabilire, che è benzoato di benzile $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$. Esso è assai poco volatile col vapor acqueo, può distillare a pressione ordinaria e allora bolle a 315°-320°. Quest'olio bollito a ricadere con soluzione alcoolica (si usò soluzione titolata) si saponifica quantitativamente secondo l'equazione:

$$C_6H_5COOCH_2C_6H_5 + KOH = C_6H_5COOK + C_6H_5CH_2OH .$$

Dal prodotto di saponificazione si isolò poi l'acido benzoico e l'alcool benzilico.

Come si vede si è effettuata sotto l'infuenza della luce ed in presenza dello iodio la ben nota reazione di Cannizzaro [1] per la quale l'aldeide benzoica può essere in parte ossidata ad acido benzoico ed in parte ridotta ad alcool benzilico. Se si pensa come detta reazione, che venne estesa a molte altre aldeidi da varii ri-

[1] Liebig's Annalen d. Ch., *88*, 129 (1853).

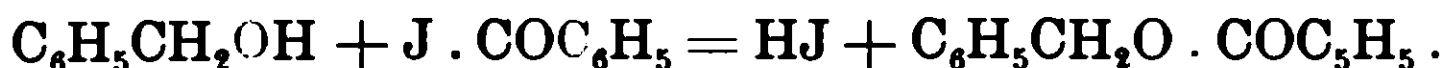
cercatori, come da Lieben e suoi allievi (1). da Claisen (2), da Raikow e Raschtannow (3), da Tischschenko (4) ecc. è stata finora effettuata solo con alcali caustici o con sostanze a reazione alcalina, riesce difficile comprendere come lo iodio possa agire in tal caso

Con ogni verosimiglianza la reazione si compie attraverso fasi ben diverse da quelle che si hanno nella reazione di Cannizzaro (5).

Fra le interpretazioni appare più probabile quella che dà anche la spiegazione dell'azione catalizzatrice dello iodio. Lo ioduro di benzoile, che si forma in un primo tempo per azione dello iodio sull'aldeide (6) potrà reagire coll'acido iodidrico rigenerando iodio e formando alcool benzilico:

$$C_6H_5COJ + 3HJ = 4J + C_6H_5CH_2OH$$

il quale ultimo in presenza di altro ioduro di benzoile darà l'etere

$$C_6H_5CH_2OH + J . COC_6H_5 = HJ + C_6H_5CH_2O . COC_5H_5 .$$

Che i cloruri dei radicali acidi per azione di riducenti possano originare eteri più o meno complessi è noto da lungo tempo (7).

Quest'interpretazione è in accordo anche col fatto, che la reazione non si compie al buio.

Infatti lo ioduro di benzoile che, secondo Wöhler e Liebig (8), pare non si formi per diretta azione dello iodio sull'aldeide benzoica, si origina invece da queste sostanze sotto l'influenza della luce (9).

PARTE SPERIMENTALE.

Siccome i migliori risultati furono quelli avuti con iodo e benzaldeide così incominciamo da queste ricerche. Il modo di procedere nell'esame del contenuto dei varii tubi essendo analogo per

(1) Monatshefte f. Chemie, *21*, 1222 (1900); *22*, 289, 536, 545 (1901); ecc.

(2) Berichte d. deut. Ch. Ges., *20*, 646 (1887).

(3) Chem. Centralblatt (1902), I, 1212.

(4) Chem. Centralblatt (1906) II, b. 1310.

(5) Siccome recentemente il prof. Angeli ebbe a far cenno ad una nuova interpretazione di questa reazione (Rend. R. Acc. Lincei, 1908, I, 313), così ho voluto consigliarmi con lui al riguardo.

(6) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, *19*, I, 386 (1910).

(7) Klinger e Schmitz, Berichte d. d. Chem. Ges. *24*, 1271 (1891); Anderlini, Gazz. chim. ital., *25*, II, 46 (1895).

(8) Annalen d. Chemie, *3*, 262, (1832).

(9) Mascarelli, l. c.

tutti, ci limiteremo a descrivere con maggiori particolari il più importante.

Aldeide benzoica e iodio — Le esperienze furono intraprese esponendo al sole saldati in tubo di vetro gr. 50 di aldeide e gr. 0.5 di iodio dal 12 luglio 1906 al 7 gennaio 1907. La colorazione dello iodio scomparve in pochi giorni e già nell'ottobre si vedevano abbondanti cristalli in seno al liquido. Acceniamo qui solo quali furono i prodotti più importanti, poichè, essendo questi in quantità scarsa, non poterono essere studiati convenientemente: cosa questa che si fece ripetendo la prova con maggior quantità di sostanza.

Dopo l'insolazione il contenuto del tubo si mostrava disseminato di numerosi cristalli bianchi ben sviluppati e cresciuti entro una parte oleosa alquanto densa e di colore rosso bruno. Si estrassero 10 gr. di acido benzoico, gr. 1,3 di trimero fondente e 248°-249° dopo cristallizzazione, gr. 22 di parte resinosa frammista ad un olio bollente a 169-172° e 9-10 mm.: il rimanente (salvo piccole quantità di prodotti secondarii fra cui lo ioduro di benzoile caratterizzato meglio in seguito) era costituito da aldeide benzoica non trasformata La parte oleosa venne separata dalla resina mediante estrazione con etere di petrolio, fu poi ripetutamente distillata nel vuoto: ma si ebbe solo una piccola porzione bollente in modo abbastanza costante, come sopra è detto Era un olio giallo, che all'analisi diede numeri assai prossimi a quelli richiesti per l'aldeide benzoica. Infatti:

	Calcolato per C_7H_6O	Trovato I	Trovato II
C	79,23	80,06	79,83
H	5,66	6,32	6,03

Per cui era prevedibile che il prodotto doveva essere con tutta probabilità un polimero di detta aldeide: purtroppo la scarsa quantità non permise un'ulteriore purificazione e si dovette ripetere l'esperienza con maggior quantità di sostanza.

In due tubi vennero saldati rispettivamente 100 gr. di aldeide e 1 gr. di iodio, 85 gr. di aldeide e 2 gr. di iodio. L'esposizione alla luce durò dal 22 aprile 1907 al 25 febbraio 1910 e dal 7 maggio 1907 al 26 febbraio 1910. Dopo una settimana il colore dello iodio si fece assai debole, scomparve totalmente dopo dieci giorni:

trascorso un mese cominciarono a rendersi visibili numerosi cristallini nel liquido giallo lievemente bruno, la quantità dei cristalli crebbe col tempo. I contenuti dei due tubi mostravano all'apertura lo stesso aspetto, furono quindi riuniti: essi erano costituiti di una parte solida cristallina abbondante e di una parte oleosa bruna verdastra opalescente. Nella parte solida si potevano osservare due specie di cristalli, gli uni più sviluppati (di acido benzoico) gli altri in forma di piccoli ammassi granulari. La parte solida fu separata per filtrazione dalla oleosa, il prodotto solido rimasto sul filtro venne lavato con etere, che sciolse l'acido benzoico e lasciò indisciolta una polvere bianca (gr. 3) fondente a 239-240° la quale aveva tutti i caratteri del trimero già isolato altra volta (l. c.).

La parte oleosa venne distillata in corrente di vapor acqueo. Nelle prime porzioni passò l'eccesso di aldeide, che non si era trasformata e poi cominciò a distillare lentamente l'acido benzoico il quale rimase per la massima parte nell'acqua del pallone a distillazione. Durante questa operazione si svilupparono vapori irritanti fortemente gli occhi e provocanti un'abbondante lacrimazione: doveva trattarsi di ioduro di benzoile (dimostrato meglio in seguito) formatosi per azione dello iodio sulla aldeide benzoica:

$$C_6H_5CHO + 2J = C_6H_5COJ + HJ$$

in modo analogo a quello con cui Wöhler e Liebig [1] per azione del cloro sulla stessa aldeide prepararono il cloruro di benzoile.

Tutta la porzione distillata col vapor acqueo fu estratta con etere, lo strato etereo si lavò con soluzione di carbonato sodico per liberarlo dall'acido benzoico, (se ne ebbero da tutto il prodotto gr. 20,5) poi si dibattè con soluzione satura di bisolfito sodico, con che precipitò il composto bisolfitico dell'aldeide benzoica (se ne ricuperarono gr. 39).

Per stabilire la natura della sostanza pungente ancora contenuta nell'etere, si trattò con ammoniaca, poi nella strato acquoso ammoniacale si riscontrò lo ioduro di ammonio: l'etere invece venne evaporato a b. m. il residuo oleoso fu bollito con acqua

[1] Annalen d. Ch., *3*, 262 (1832). E' da notarsi a questo riguardo che detti Autori ritengono, che lo ioduro di benzoile « scheint nicht durch directe Vereinigung der Bestantheile entstehen zu koennen »: la formazione in tal caso dipenderebbe dalla influenza della luce.

alla quale cedette poca sostanza capace di cristallizzare, scacciata l'acqua a b. m. venne fatto sublimare il residuo: si ebbero cristallini a forma di scagliette bianche esili dal p. f. 120-122° in tutto simili a quelli ottenuti facendo sublimare un campione di benzamide: questi ultimi fondevano a 122-124°. Sebbene la scarsità del prodotto abbia impedito altro controllo è da ritenersi si trattasse di benzamide proveniente dalla scomposizione dello ioduro di benzoile, scomposizione analoga a quella operata da Wöhler e Liebig (l. c.) con ammoniaca e cloruro di benzoile.

L'olio (circa 4 gr.) che accompagnava la benzamide risultò identico alla parte oleosa non distillata col vapor acqueo (vedi più sotto).

L'olio bruno denso (g. 117 circa), che non distillò in corrente di vapor acqueo, venne estratto parecchie volte con acqua bollente per asportare la maggior parte dell'acido benzoico, poi sciolto in etere e lavato con carbonato sodico. Scacciato l'etere si riprese con etere di petrolio (p. eb. 30–50°) che ne sciolse la maggior parte colorandosi in giallo debolmente fluorescente, il residuo non solubile aveva l'aspetto di resina gialla friabile (resina dell'aldeide benzoica, gr. 10 circa).

La soluzione in etere di petrolio depositò per graduale concentrazione piccole quantità di resina, che aderiva in forma di pellicola alle pareti dei recipienti: eliminata per successive concentrazioni la parte resinosa si ottenne un olio di color rosso (gr. 104) che fu distillato nel vuoto. In una prima distillazione esso bollì a 185-195° e 22-24 mm., ma era ancora colorato in giallo: il residuo non distillato era semisolido e pecioso, non venne ancora esaminato. Per ripetuta distillazione frazionata si ebbero 72 gr. di olio lievemente giallo e debolmente fluorescente, che bolliva costante a 189-191 e 18 mm.

L'analisi elementare mostrò che esso aveva la stessa composizione centesimale dell'aldeide benzoica.

Calcolato per C_7H_6O: C 79,23, H 5,66; Trov.: C 79,15, H 5,77.

Il peso molecolare, determinato crioscopicamente in acido acetico ed in benzolo, dimostrò che la sostanza aveva grandezza molecolare doppia dell'aldeide benzoica:

Solvente	Concentrazione	Abbassamento	Peso mol.
acido acetico	0.5775	0.11	204.8
»	1.1930	0,21	221.6
»	1,8871	0.33	223,1
benzolo	0, 617	0.155	203,0
»	1, 385	0.345	204,7
»	2, 482	0, 62	204,4
»	4. 613	1.135	207,5

Calcolato per $(C_7H_6O)_2 = 212$.

Questo prodotto se è puro è capace di bollire a 315° alla pressione ordinaria senza scomporsi.

Esso è decomponibile in acido benzoico ed alcool benzilico per ebollizione con alcali caustici. Grammi 10 di prodotto vennero scaldati a ricadere per 3-4 ore con soluzione alcolica di potassa caustica, indi venne distillata la maggior parte dell'alcool, poi si diluì con acqua, si neutralizzò la maggior parte dell'alcali con acido cloridrico e si distillò in corrente di vapor acqueo. Il distillato venne estratto con etere, dalla soluzione eterea seccata su potassa caustica, si scacciò l'etere: l'olio gialliccio rimasto fu distillato frazionatamente. A 203-205° e 755 mm. distillò un liquido incoloro, il quale aveva tutti i caratteri dell'alcool benzilico (p. eb. 205.5° a 760 mm.). Il residuo rimasto nel palloncino a distillazione frazionata venne decolorato con carbone animale poi acidificato con acido cloridrico; il precipitato avuto fu cristallizzato dell'acqua. Si ebbero belle squame fondenti a 120-121° ed aventi le proprietà dell'acido benzoico. La saponificazione che qui ha avuto luogo dimostra che il prodotto è benzoato di benzile. Operando con soluzione titolata di potassa alcolica si potè avere la conferma che la saponificazione avviene quantitativamente nel senso della equazione già prima scritta.

Aldeica benzoica e iodosobenzolo — Grammi 35 di iodosobenzolo e gr. 95 di aldeide furono saldati in tubo di vetro. Appena le due sostanze vennero a contatto si manifestò una colorazione brunastra dovuta con ogni probabilità a liberazione di iodio. L'esposizione durò dal 3 agosto 1906 al 29 gennaio 1907.

In pochi giorni il contenuto perdette la colorazione bruna e divenne lievemente giallo: in processo di tempo il liquido si colorò intensamente in giallo, comparvero cristalli di acido benzoico

e si formarono gocciole di un liquido incoloro meno denso, che si raccolsero in uno strato galleggiante sul rimanente olio. All'apertura non si manifestò pressione. Lo strato galleggiante, opportunamente separato (circa 3 cc.), venne riconosciuto essere acqua. La sua formazione deriva dalle proprietà fortemente ossidanti del iodosobenzolo. La parte cristallina era costituita in massima parte di acido benzoico e di poco trimero (gr. 0,15). Dalla porzione oleosa si estrasse l'acido benzoico (da tutto il tubo si ebbero gr. 23,7 di acido) e poi l'aldeide trasformata mediante bisolfito sodico (gr. 40.5). Il rimanente fu distillato in corrente di vapor acqueo: assieme col iodiobenzolo (greggio g. 31.3) proveniente dalla riduzione del iodosoderivato, distillò una sostanza che col tempo cristallizzò; era in quantità così esigua, che solo se ne potè determinare il punto di fusione. fra 130-140°.

Il residuo della distillazione con vapor acqueo era un olio denso bruno. che per raffreddamento si rapprese in massa resinosa (gr. 28): l'etere di petrolio ne sciolse solo una piccola parte oleosa (gr. 3) inquinata ancora di resina. Di quest'olio potemmo verificare che esso è capace di distillare a pressione ridotta dando un liquido lievemente giallo. Riteniamo però che si tratti di benzoato di benzile, prodotto questo che si ottiene in grande quantità operando in presenza di iodio.

Aldeide benzoica e iodiobenzolo — Rimasero esposti al sole dal 2 agosto 1906 al 19 dicembre 1906 saldati entro tubo gr. 25 di iodiobenzolo e gr. 40 di aldeide. Il contenuto dapprima incoloro assunse poi color giallo intenso. In ottobre si erano già depositati numerosi cristalli ben sviluppati di acido benzoico.

All'apertura il liquido era colorato in rosso lievemente bruno. Le sostanze isolate furono quelle stesse già avute nelle esperienze precedenti, si notò solo una differenza nel rapporto tra le diverse quantità. L'acido benzoico era in quantità considerevole, però fatte le dovute proporzioni, non così abbondante come nelle ricerche antecedenti; pochissimo fu il trimero, invece si ebbe buona quantità di sostanza resinosa e 3 gr. circa di prodotto oleoso bollente per la maggior parte a 175-180° e 11 mm. Contemporaneamente si ebbero pochi decigrammi di una sostanza solida, che, cristallizzata dall'etere di petrolio, si presentava in esili cristalli bianchi dal p. f.

157°: la scarsità del prodotto ci impedì un ulteriore studio. Buona parte dell'aldeide primitiva era rimasta inalterata.

Per accertarci che le trasformazioni dianzi descritte fossero provocate oltre che dalla presenza dello iodio anche ed in modo particolare dalla luce, preparammo alcuni tubi, di alcuni dei quali è detto appresso, che vennero mantenuti al buio per il dovuto confronto.

Tubo I: aldeide benzoica g. 7, alcuni cristalli di iodio; saldato il 9 novembre 1906, al 12 febbraio 1910 il contenuto aveva ancora il solito aspetto della soluzione di iodio in aldeide benzoica e non erano visibili dei cristalli.

Tubo II: aldeide benzoica gr. 10, alcuni cristalli di iodio; saldato il 9 novembre 1906, venne scaldato per cinque giorni a 100°, non si notarono cambiamenti, il iodio conservò la sua primitiva colorazione: di poi fu tenuto al buio, il 12 febbraio 1910 non aveva cambiato aspetto, nè vi era sostanza cristallina separata.

Per maggior controllo si apersero i due tubi, si riscontrò che il contenuto era ancora mobile come all'atto della chiusura, e che il liquido aveva assunto una lieve reazione acida. Si decolorò il tutto con anidride solforosa, si distillò in corrente di vapor acqueo: l'aldeide inalterata, che passò nel distillato, venne raccolta e pesata, se ne riottennero gr. 16.

Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

Azione della luce sull'aldeide p-toluica in presenza di iodio

Nota IV di L. MASCARELLI e G. RUSSI.

(Giunta il 28 agosto 1911).

Il comportamento dell'aldeide benzoica sotto l'azione della luce ed in presenza di iodio, già illustrato da uno di noi [1], ci indusse a studiare il contegno di altre aldeidi aromatiche nelle medesime condizioni. L'esame fu esteso a parecchie aldeidi, ma risultò che

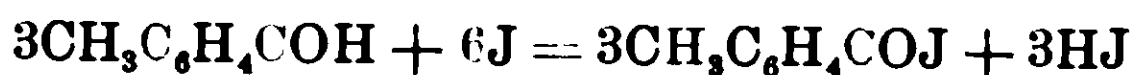
[1] Mascarelli, Rend. R. Acc. dei Lincei, 1910, I, 383 e 562.

non tutte reagiscono in modo da fornire una quantità sufficiente di prodotto da poter essere esaminato. Così, ad esempio, l'aldeide anisica si mostrò tanto tarda nel reagire (sebbene la esposizione alla luce solare abbia durato tre anni) che le piccole quantità di prodotti avuti non poterono essere sufficientemente purificati per essere poi analizzati.

Da parecchi tubi, contenenti complessivamente gr. 270 di aldeide anisica, e gr. 2,5 di iodio (i quali furono esposti dal 20 aprile 1907 al 12 aprile 1910), riottenemmo quasi tutta l'aldeide inalterata, il rimanente era costituito da acido anisico (gr. 46,2) e da una resina bruna (gr. 12,2) che per le sue proprietà non invitava a studiarla; l'etere di petrolio estrasse da questa resina una piccolissima quantità di olio e una sostanza solida, che, cristallizzata dall'alcool, era in piastrine esili, madreperlacee, fondenti a 128-131°. Tanto l'olio quanto la sostanza solida erano in quantità troppo esigua per poter essere studiati ulteriormente.

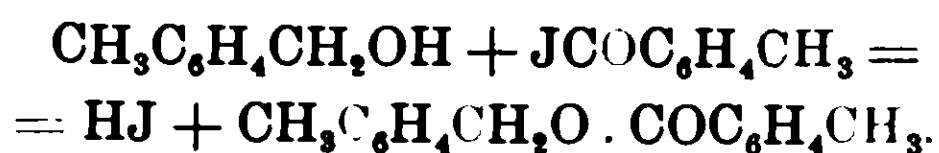
L'esame di altre aldeidi non è ancora ultimato, per cui ci limitiamo ad esporre il contegno dell'aldeide p-toluica. Può dirsi fin d'ora che esso è completamente simile a quello dell'aldeide benzoica Difatti, potemmo isolare oltre ad una certa quantità di acido p-toluico, una sostanza solida dal p. f. 215°, che l'analisi elementare dimostrò convenirgli la formula bruta C_8H_8O e che la determinazione delia grandezza molecolare parla in favore della formula tripla così che noi riteniamo, che tale sostanza corrisponda al trimero, che già venne descritto nel caso dell'aldeide benzoica. Inoltre ottenemmo in maggior quantità un olio lievemente giallo, bollente a 213-217° e 15 mm. che si mostrò essere toluato di p-toluile, non ancora descritto nella letteratura. Mentre nulla possiamo dire per ora sulla costituzione e sulla formazione del trimero fondente a 215°, perchè avuto in quantità scarsa (gr. 0.20) possiamo renderci ragione de la formazione dell'etere toluico ammettendo anche qui, come già si fece per l'aldeide benzoica [1]) che esso debba la sua origine alla formazione intermedia di ioduro dell'acido p-toluico. Lo iodio agendo sull'aldeide toluica potrà dare in quelle condizioni il ioduro dell'acido p-toluico e formare acido iodidrico secondo l'equazione:

(¹) Mascarelli e Bosinelli, Rend. Acc. dei Lincei, 1910, I, 562.

$$3CH_3C_6H_4COH + 6J = 3CH_3C_6H_4COJ + 3HJ$$

poi una parte del ioduro reagendo coll'acido iodidrico potrà formare l'alcool p-toluico:

$$CH_3C_6H_4COJ + 3HJ = CH_3C_6H_4CH_2OH + 4J$$

il quale, trovandosi in presenza di altro ioduro acido. darà origine all'etere:

$$CH_3C_6H_4CH_2OH + JCOC_6H_4CH_3 =$$
$$= HJ + CH_3C_6H_4CH_2O . COC_6H_4CH_3.$$

PARTE SPERIMENTALE

In due tubi erano stati saldati complessivamente gr. 115 di aldeide p toluica e g , 0,9 di iodio; l'esposizione cominciò l'8 maggio 1907. dopo una settimana circa il colore dello iodio era scomparso e dopo 15-20 giorni cominciavano a rendersi visibili i primi cristalli. Il 10 maggio 1910 (data dell'apertura) il contenuto dei tubi era costituito da un liquido abbastanza scorrevole, fluorescente, verde per riflessione. rosso per trasparenza: in esso erano immersi cristalli bianchi, compatti, lievemente trasparenti e ben sviluppati; tali cristalli erano ricoperti in qualche punto da una polvere microcristallina bianca opaca (assai poca). All'apertura non si manifestò pressione: il contenuto aveva forte reazione acida. Venne separata per fdtrazione la parte solida dalla liquida ; quella, dopo lavata con poco etere che asporta l'olio inquinante, pesava gr. 16.

Parte solida — Si isolarono meccanicamente le due specie di cristalli: quelli translucidi, meglio sviluppati e in maggior quantità, fondevano a 176°, temperatura a cui fonde l'acido p-toluico e di questo avevan tutte le proprietà. Invece la polvere microcristallina fondeva senza ulteriore purificazione a 198-205°. Siccome i cristalli fondenti a 176° si mostravano ancora inquinati da polvere microcristallina, così si procedette alla ulteriore separazione, sciogliendo tutto in molto etere, lavando questa soluzione con soluzione titolata di carbonato sodico. L'etere, così liberato dall'acido toluico, lasciò per evaporazione ancora una piccola quantità di polvere fondente a 209-210°. Questa sostanza ,che si ottenne in piccola quantità (complessivamente gr. 0.2), è praticamente insolubile a freddo in etere alcool, acido acetico glaciale. poco a caldo: solubile in benzolo massime a caldo. Purificata dal benzolo si presentava in cristallini

prismatici sottili. bianchi. del p. f 215°. La determinazione del peso molecolare. fatta crioscopicamente in benzolo. diede i valori seguenti: 478, 453, che si avvicinano a quelli richiesti per un tetramero dell'aldeide toluica $(C_8H_8O)_4 = 480$.

Siccome una eventuale presenza di ossidrili nella molecola della sostanza in esame avrebbe potuto simulare un peso molecolare maggior del vero, e questo per la ben nota anomalia presentata dalle sostanze ossidrilate quando sono sciolte in benzolo, così volemmo accertarci del vero peso molecolare rifacendo la determinazione per via ebulliscopica in alcool etilico. Facemmo una sola misura, perchè la sostanza vi è poco solubile anche a caldo: il valore avuto concorda con quello di un trimero dell'aldeide toluica: calcolato per $(C_8H_8O)_3 = 360$, trovato 339.

Dalle determinazioni precedenti si potè ricuperare facilmente la sostanza, l'analisi elementare di questa diede i risultati seguenti:

Gr. 0,1184 di sostanza diedero gr. 0.3461 di anidride carbonico e gr. 0.0699 di acqua.

Quindi in cento parti:

Calcolato per C_8H_8O: C 79.97: H 6,70: Trovato: C 79,73: H 6.61.

Parte oleosa — Era costituita da un liquido verdastro fluorescente, avente forte reazione acida. Si distillò in corrente di vapor acqueo Il distillato conteneva un olio più pesante dell'acqua, di color giallo chiaro: venne estratta con etere tutta la parte distillata col vapor acqueo. la soluzione eterea si neutralizzò con soluzione titolata di carbonato sodico: indi, dopo lavaggio e seccamento su cloruro di calcio, si eliminò l'etere. Rimasero 43 gr. di olio giallo bruno costituito quasi totalmente da aldeide p-toluica inalterata. Si trattò con bisolfito sodico. il composto bisolfitico, lavato con etere. cedette a questo una piccola quantità di olio giallo bruno. che per l'esiguità venne trascurato.

La parte che non distillò in corrente di vapor acqueo era formata di una sostanza oleosa abbastanza scorrevole, che per raffreddamento non solidificava. ma si andava disseminando di piccoli cristallini (acido p-toluico). Si riprese il tutto con etere, si lavò con carbonato sodico, si seccò su cloruro di calcio. si eliminò l'etere: il residuo oleoso venne sottoposto a distillazione frazionata nel vuoto. Dopo varie operazioni di frazionamento si raccolse la porzione bollente a 213-217° e 15^{mm}: questa però mostrò ancora di

contenere quantità non lieve di alogeno; la purificazione fu piuttosto laboriosa; si riuscì dibattendo a freddo l'olio con soluzione diluita con carbonato sodico. Ciò nullameno non potemmo avere il prodotto perfettamente puro, perchè l'analisi elementare ci diede i seguenti risultati:

Gr. 0,1640 di sostanza diedero gr. 0,4858 di anidride carbonica e gr. 0.1028 di acqua.

Quindi in cento parti:

Calcolato per $C_{16}H_{16}O_2$: C 79,97; H 6,70; Trovato: C 80,79; H 7.01.

Ad ogni modo noi riteniamo che si tratti di toluilato di toluile per le seguenti ragioni. Il peso molecolare determinato per via crioscopica in benzolo diede valori corrispondenti a quelli richiesti per $C_{16}H_{16}O_2 = 240$.

Concentrazione	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato (K = 51)
0,6174	0,13	242
1,3381	0,29	235
2,1440	0.47	233

La saponificazione del prodotto operata con soluzione alcoolica di potassa ci permise di isolare l'acido p-toluico, fondente, dopo cristallizzazione dall'acqua, a 176° e l'alcool p-toluico: quest'ultimo bolliva a 217-221° a pressione ordinaria e per raffreddamento si rapprendeva in una massa bianca fondente verso 51°. Avendo più tardi constatato che l'alcool p-toluico ottenuto dalla relativa aldeide colla reazione di Cannizzaro può cristallizzare dall'acqua in lunghi prismi bianchi, ricristallizzammo la parte bollente a 217-221° dall'acqua ed ebbimo una soluzione che col raffreddamento dapprima intorbida in bianco poi separa cristalli prismatici bianchi fondenti a 58-59°.

Siccome il p-toluilato di p-toluile non è ancora stato descritto nella letteratura, così volemmo accertarci ulteriormente che il prodotto ora avuto fosse l'etere in parola preparando questo per via sintetica e confrontandone le proprietà.

Trasformammo l'acido p-toluico nel suo cloruro mediante il pentacloruro di fosforo e ritenemmo come tale la frazione bollente tra 220-235° a pressione ordinaria. Ottenemmo l'alcool p-toluico trattando l'aldeide p-toluica con potassa caustica in soluzione alco-

lica a freddo [1]: l'alcool bolliva a 217-220 a pressione ordinaria, cristallizzato dall'acqua era in prismi ben sviluppati fondenti a 58-59°.

L'eterificazione dell'alcool si fece applicando il metodo di Schotten Baumann.

Quantità equimolecolari di cloruro dell'acido p-toluico e di alcool p-toluico, vennero dibattute a freddo con quantità sempre crescenti di soluzione di idrato sodico al 10 %, finchè scomparve l'odore del cloruro acido. L'olio così ottenuto venne, previo lavaggio in soluzione eterea, distillato a pressione ridotta: è difficile liberarlo completamente dalle ultime tracce di alogeno: bolliva a 224-228° e 20-21mm. Esso ora costituito da un liquido incoloro, che per saponificazione diede nuovamente l'acido p-toluico e l'alcool relativo.

Laboratorio di chimica generale R. Università, Bologna.

Azione della luce sull'aldeide benzoica in presenza di iodio
Nota V. di L. MASCARELLI.

(Giunta il 28 agosto 1911).

Brevemente accenno qui ai risultati avuti nello studio della parte oleosa semisolida, che rimane nel palloncino a distillazione frazionata dopo che è stato distillato il benzoato di benzile [2]. Quest'olio gommoso giallo proveniente da uno dei tubi, di cui già si parlò in una Nota precedente, mostrava col tempo lieve tendenza a depositare cristallini; perciò lo si riprese dapprima con gasolina, che sciolse la parte scorrevole, e il residuo, che conteneva ancora un po' di acido benzoico, fu lavato in soluzione eterea con carbonato sodico; l'etere lasciò una sostanza gommosa, ehe col lungo riposo andò separando esili cristalli. Isolati questi su piastra porosa e ricristallizzati opportunamente erano bianchi e fondevano a 157° (gr. 0.5 circa).

[1] Liebigs Annalen, *124*, 255.

[2] Vedi le Note precedenti; Rend. R. Accad. dei Lincei, *1910*, I, 383 id., *1910*, I, 562, di cui questa é un seguito.

L'analisi elementare ed il contegno chimico di questa sostanza mostrarono che si trattava di isobenzile.

Calcolato per $C_{28}H_{20}O_4$: C 79,99, H 4,77;
Trovato: C 79.79, H 4,86.

Il prodotto, bollito con idrato di potassio in soluzione alcoolica, diede origine ad acido benzoico e a benzoino: quest'ultimo, ricristallizzato da alcool acquoso, fondeva a 135° e riduceva il liquore di Fehling.

Come è noto, questi prodotti della saponificazione con potassa alcoolica sono appunto quelli che, assieme ad altri criterii, servirono a Klinger e Standke (¹) per stabilire la struttura dell' isobenzile.

Per spiegare il modo di formazione nelle condizioni nostre non bisogna dimenticare, che già Klinger e Schmitz (²) facendo agire sodio metallico su una soluzione di cloruro di benzoile e benzaldeide in etere secco ottennero, sebbene in piccola quantità, l' isobenzile. L'originarsi di isobenzile in tali condizioni venne dagli autori interpretato come dovuto alla formazione intermedia di un prodotto di addizione tra aldeide benzoica e cloruro di benzoile, prodotto che poi eliminerebbe acido cloridrico per dare l'isobenzile secondo lo schema:

$$2\,C_6H_5CHO + 2\,ClCOC_6H_5 \longrightarrow 2C_6H_5{-}\overset{H}{\underset{Cl}{C}}{-}O\,COC_6H_5 \xrightarrow{-2HCl}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5{-}C{-}OCOC_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5{-}C{-}OCOC_6H_5 \end{array}$$

(isobenzile)

Nel caso nostro può servire la stessa interpretazione avendo a che fare con aldeide benzoica e ioduro di benzoile, proveniente dall'azione dello iodio sull'aldeide sotto l'influenza della luce (¹).

Però, oltre a questa ipotesi, si può avanzarne un'altra. Non è improbabile che l'aldeide benzoica possa formare in un primo tempo il benzoino, il quale con ogni verosimiglianza esisterà in equilibrio colla sua forma tautomera:

(¹) Ber d. d. Ch. Gesell. *24*, 1264 (1891).
(²) Ber. d. d. Ch. *24*, 1276 (1891).

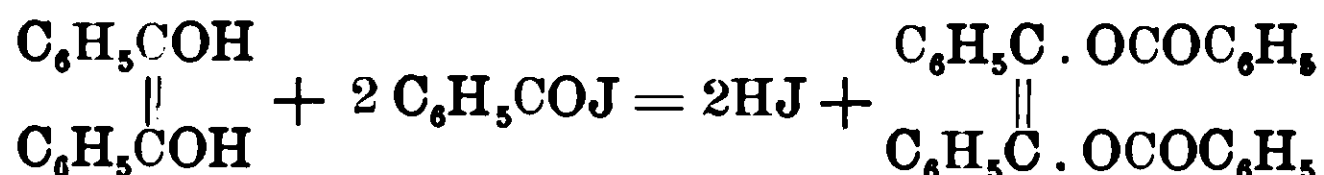
$$\begin{matrix} C_6H_5CHO \\ C_6H_5CHO \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6N_5CHOH \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} C_6H_5COH \\ \| \\ C_6H_6COH \end{matrix}$$

Questa forma tautomera rappresenterebbe, come è facile scor gere, il glicol che dovrebbe originarsi nella saponificazione dell'isobenzile:

$$\begin{matrix} C_6H_5COCOC_6H_6 \\ \| \\ C_6H_5COCOC_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} C_6H_5COH \\ \| \\ C_6H_5COH \end{matrix} + 2C_6H_5COOH$$

senonchè, esso è instabile e nella saponificazione subito si trasforma nell'assetto più stabile rappresentato dal benzoino. Che il benzoino in determinate condizioni possa dar luogo all'assetto tautomero è comprovato fra l'altro da ricerche di Thiele [1] che per azione dell'anidride acetica sul benzoino ebbe il derivato diacetilico della forma tautomera.

Questo glicol, proveniente per tautomeria dal benzoino, trovandosi poi in presenza di ioduro di benzoile potrà eterificarsi per dare l'isobenzile secondo lo schema:

$$\begin{matrix} C_6H_5COH \\ \| \\ C_6H_5COH \end{matrix} + 2\,C_6H_5COJ = 2HJ + \begin{matrix} C_6H_5C\,.\,OCOC_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5C\,.\,OCOC_6H_5 \end{matrix}$$

Per risolvere la questione occorre fare esperienze in proposito: alcune di queste sono già in corso.

Laboratorio di Chim. Generale R. Università di Bologna.

Responsabile **Emanuele Paternò.**

Roma - Tip. Italia, via Ripetta, 39

Dell'idrato di meta-ditolileniodonio e di alcuni suoi sali

Nota IV di L. MASCARELLI e T. CERASOLI.

Per meglio illustrare la tendenza posseduta dallo iodio a formare anelli eterociclici di cinque termini, legandosi in catena chiusa con quattro atomi di carbonio, vogliamo riportare qui i risultati ottenuti nelle ricerche fatte per preparare un nuovo omologo dimetilico dell'idrato di difenileniodonio ([1]).

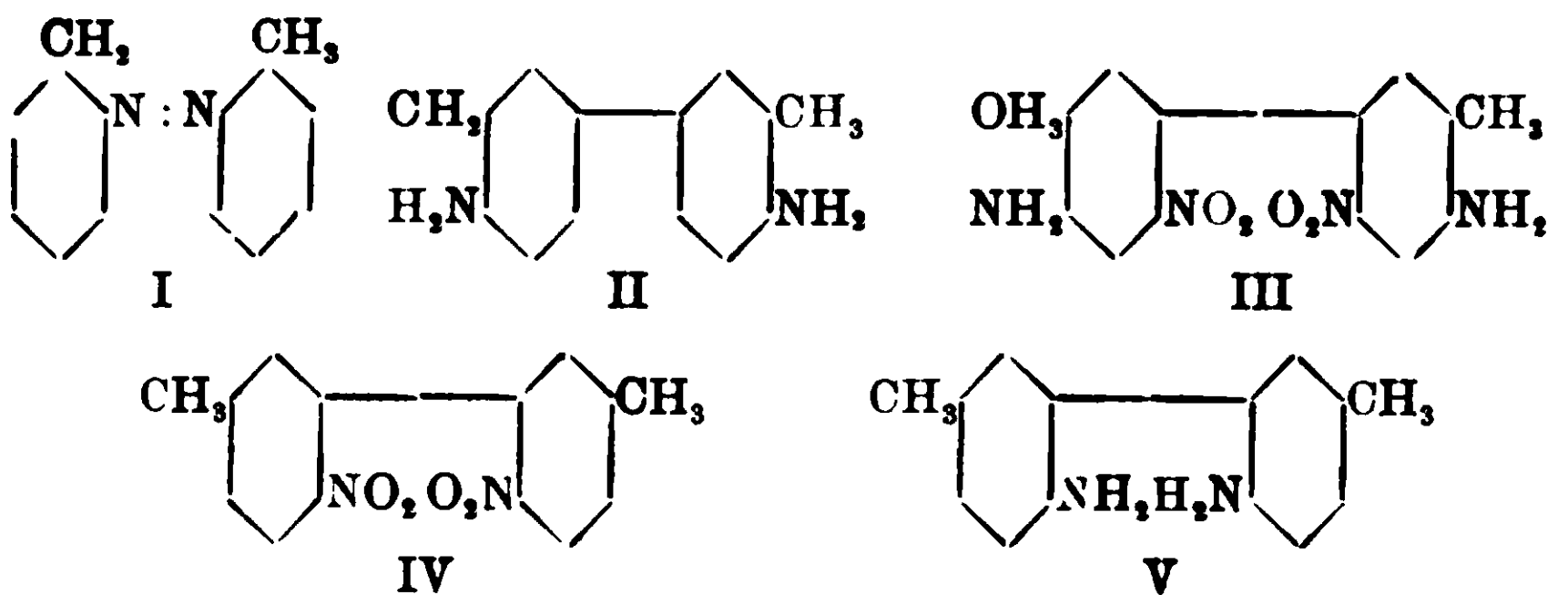
Si sa, per gli studi finora pubblicati da uno di noi (loc. cit.) che quando, mediante la reazione diazoica e successiva scomposizione del prodotto diazoico con ioduro di potassio, si cerchi di sostituire lo iodio a gruppi amminici, che si trovino in posizione orto- e orto'- in un composto della serie del difenile, la sostituzione avviene parzialmente, perchè contemporaneamente si effettua una particolare trasposizione degli atomi di iodio, per cui prende origine un anello a cinque termini di cui uno è costituito da iodio trivalente. Questa trasposizione si è avverata finora nel passaggio dall'o o'-diamminodifenile ad o-o'-diiodiodifenile dando luogo allo ioduro di difenileniodonio: avvenne pure nel passaggio dall'o-o'-diammino-paraditolile all'o-o'-diiodio-paraditolile dando origine allo ioduro di para-ditolileniodonio.

Presentemente noi la potemmo effettuare nella decomposizione del cloruro di o-o'-bisdiazo-metaditolile con ioduro potassico. Qui il rendimento in ioduro di meta-ditolileniodonio è minore, che non per i due casi sopra citati, però la reazione procede nello stesso modo.

La difficoltà maggiore che si incontra sta nella preparazione di quantità sufficiente di o-o'-diammino-metaditolile, poichè, oltre al fatto che la via per ottenerlo è alquanto lunga, essa è ancora resa più difficile dalla purificazione di alcuni prodotti intermedi. Seguimmo in tale preparazione il procedimento di Gerber ([3]) che vogliamo riassumere schematicamente:

([1]) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, *19*, I, 386 (1910).
([2]) Mascarelli. Rend. R. Accad. Lincei. *16*, II, 562 (1907); id., *17*, II, 580 (1908); id., *18*, II, 190 (1909).
([3]) Zur Kenntniss des Orthotolidins, Dissertation, Basel, 1889.

CH_3 CH_3 N:N	CH_3 H_2N — CH_3 NH_2	CH_3 NH_2 NO_2 — O_2N CH_3 NH_2
I	II	III

CH_3 NO_2 — O_2N CH_3	CH_3 NH_2 — H_2N CH_3
IV	V

L'o-azotoluolo (I) ci venne gentilmente fornito dalla « Anilinölfrabrik A. Wülfing di Elberfeld »; per cui qui porgiamo i nostri ringraziamenti. Tale prodotto fu trasformato facilmente in o-tolidina (II) bollendo con soluzione alcoolica di cloruro stannoso, la o-tolidina poi venne purificata passando pel monocloridrato conformemente alle indicazioni di Schiff e Ostrogovich [1]: la nitrazione dell'o-tolidina si fece agendo con una miscela di acido nitrico e di acido solforico concentrati sulla soluzione della base in acido solforico concentrato [2]. La purificazione dell'o-o'-dinitro-tolidina (III) è piuttosto lunga, dovendosi fare l'acetilderivato. che meglio si presta alla cristallizzazione e poi da questo rimettere in libertà la base. L'eliminazione dei due gruppi amminici per passare all'o-o'-dinitroditolile (IV) si fece sospendendo il solfato della base in alcool assoluto e saturando il liquido a 0° con nitrito di etile gassoso; per successivo riscaldamento graduale fin verso 80° si ebbe l'o-o'-dinitroditolile greggio [3]. Pel nostro scopo bastò sottoporre a riduzione con acido cloridrico e stagno tale prodotto: dopo aver separato lo stagno mediante l'acido solfidrico, si precipitò la base con ammoniaca. L'ulteriore purificazione dell'o-o'-diamminoditolile (V) si fece sciogliendo il prodotto in acido cloridrico e rimettendo in libertà la base con ammoniaca: ottenemmo così una sostanza, che fondeva a 80-81°. Niementowski [4] che già ebbe a prepararla dà il p. f. 83°.

Quello che interessa, prima di procedere oltre, è di sapere, se il prodotto a cui siamo giunti (V) abbia realmente la struttura in-

(1) Lieb. Annalen, *278*, 375 (1894).
(2) Gerber, id. id.
(3) Gerber, id. id.
(4) Ber. d. deut. Ch. Ges., *24*, 1033, 2598

dicata dallo schema, poichè la posizione dei gruppi amminici è quella che stabilisce anche la posizione dello iodio, che andrà a sostituirli e solamente se essi sono in posizione o–o'– rispetto all'attacco dei due nuclei sarà possibile la formazione dell'anello pentatomico avente quattro atomi di carbonio ed uno di iodio. Basta qui ricordare che già Gerber aveva ammesso che la tolidina fondente a 129° doveva avere la struttura (II), perchè Schultz ([2]) aveva ottenuto da questa (in seguito ad eliminazione dei gruppi amminici) un ditolile bollente a 280-281°, il quale per ossidazione aveva dato l'acido isoftalico, avente i due carbossili rispettivamente in posizione *meta:* siccome poi questa tolidina si forma dall'o-idrazotoluolo in seguito a trasposizione benzidinica, così doveva ammettersi che i gruppi amminici fossero entrambi in posizione *orto* rispetto ai metili. Del resto i prodotti ottenuti da Gerber con questa tolidina si possono spiegare solo ammettendo detta struttura: cosa questa che ne costituisce un'altra dimostrazione indiretta. Più tardi poi Schultz, Rohde e Vicari ([1]) dimostrarono che l'o-tolidina ha realmente la struttura ora data.

Difatti partendo dalla o–tolidina e passando per la diidrazina relativa, poi trasformando questa a ditolile, ottennero un idrocarburo che è identico al m-ditolile, che si prepara dal m–iodiotoluolo per mezzo del sodio: ciò che dimostra la posizione 3–3' dei due metili nell'o-tolidina. La posizione 4-4' dei gruppi aminici risulta dal fatto che, se si sostituisce a questi due gruppi il cloro, si ottiene un dicloroditolile, il quale per ossidazione fornisce un acido diclorodifenildicarbonico: siccome quest'ultimo può essere trasformato in benzidina e questa, come si sa, contiene i due gruppi aminici in posizione *para* rispetto al legame difenilico così l'identità dell'acido diclorodifenildicarbonico ottenuto per le due vie dice che nell'o-tolidina i due gruppi aminici sono in posizione *para* rispetto all'attacco dei due nuclei aromatici.

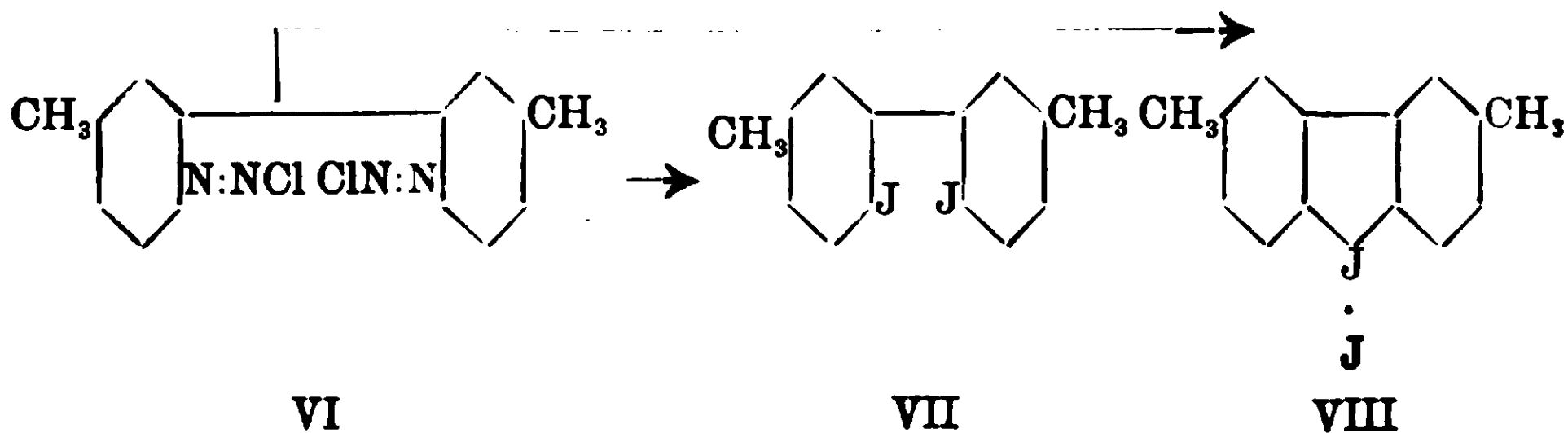
Nella nitrazione dell'o–tolidina si possono ottenere varii isomeri, ma Gerber ([3]) ha dimostrato che, operando nelle condizioni sopra cennate il prodotto fondente a 216° che si ottiene è costi-

(1) Ber. d. deut. Ch. Ges., *15*, 1539; *17*, 467.
(2) Liebigs Annalen, *352*, 111 (1907).
(3) Zur Kenntnis des Orthotolidins, Dissertation, Basel 1889.

tuito da un dinitroderivato avente entrambi i nitrogruppi in posizione *orto* rispetto al legame dei due nuclei (III). Segue quindi che il diamminoditolile fondente a 83° deve avere la costituzione (V), poichè le reazioni che su esso si compiono per passare dal prodotto (III) al (V) non sono tali da spostare alcun gruppo nella molecola.

Dall'o-o'-diammino-metaditolile si passa al ioduro di metaditolileniodonio (VIII) trasformando quello nel suo derivato tetrazoico (VI) e scomponendo quest'ultimo con ioduro potassico, secondo lo schema:

CH_3 CH_3 N:NCl ClN:N → CH_3 CH_3 J J → CH_3 CH_3 J · J

VI VII VIII

Osservammo che il rendimento in prodotto (VIII) è assai scarso, anzi non tutte le volte che tentammo tale passaggio ottenemmo tanto ioduro di ditolileniodonio da poterlo isolare.

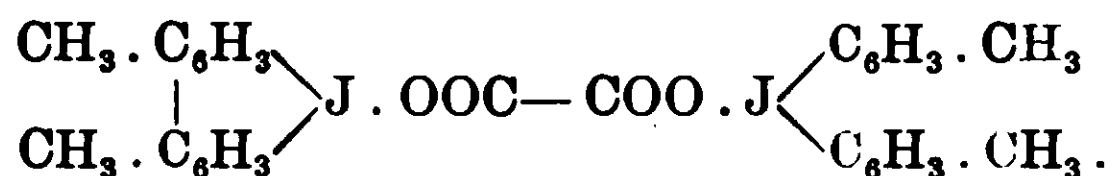
Nelle migliori condizioni da gr. 10 di o-o'-diamminoditolile ottenemmo circa gr. 0,7 di ioduro greggio.

Dal liquido contenente la soluzione del derivato tetrazoico, che venne poi scomposto con soluzione di ioduro potassico, si separarono dei grumi nerastri di materia pastosa, che per raffreddamento divennero duri e friabili La polvere proveniente da questi fu dibattuta a lungo con anidride solforosa poi fu estratta con etere per sciogliere l'o-o'-diiododitolile (VII) formatosi, indi venne estratta ancora con etere acetico per liberarla da quelle piccole quantità di dimetilcarbazolo, che eventualmente si fossero formate. Dopo ciò la polvere bruna rimanente fu dibattuta con ossido d'argento umido: si ebbe così una soluzione a reazione alcalina decisa, la quale dava tutte le reazioni delle basi iodoniche. Da questa soluzione si poterono facilmente ottenere allo stato di precipitato i sali alogenati.

Il cloruro è bianco voluminoso: bollito in sospensione acquosa si trasforma in una polvere microcristallina, che alla luce diventa

bruna. Il bromuro mostra gli stessi caratteri: appena precipitato è bianco, ma tosto si aggruma in polvere lievemente gialla. Il ioduro è gialliccio ed è fra i sali alogenati il meno solubile in acqua. Per la poca solubilità di questi sali in acqua e specie per la poca differenza di solubilità a caldo e a freddo non oi fu possibile di purificarli per cristallizzazione.

Si presta invece alla purificazione l'ossalato, perchè esso è poco solubile a freddo in acqua. mentre si scioglie facilmente alla ebollizione. La sua preparazione è facile: si pone in libertà l'idrato di ditolileniodonio da uno dei suoi sali alogenati mediante ossido di argento umido, si concentra la soluzione dell'idrato, si filtra e si tratta a caldo con acido ossalico; per raffreddamento si separa l'ossalato in cristalli aghiformi. Dopo ricristallizzazione dell'acqua si presenta in esili cristalli aciculari bianchi, che col tempo ingialliscono. Esso fonde a 228°; l'analisi diede numeri oorrispondenti alla formula:

$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_3 \\ | \\ CH_3 . C_6H_3 \end{matrix} \rangle J . OOC - COO . J \langle \begin{matrix} C_6H_3 . CH_3 \\ \\ C_6H_3 . CH_3 . \end{matrix}$$

Infatti:

Gr. 0,1166 di sostanza diedero gr. 0,2182 di anidride carbonica e gr. 0,0401 d'acqua.

Quindi in cento parti:

Calcolato per $C_{30}H_{24}O_4J_2$		trovato
C	51.28	51.05
H	3.44	3.85

La scarsità di prodotto a nostra disposizione ci impedì di studiarne oltre le proprietà. Noi crediamo che l'analogia del modo di formazione con quello del ioduro di difenileniodonio e del ioduro di paraditolileniodonio siano sufficienti a far ritenere la polvere ottenuta in questa reazione come lo ioduro di meta-ditolileniodonio, al quale quindi spetta la struttura (VIII) e che è capace, a contatto con ossido di argento umido di mettere in libertà l'idrato, il quale come tutte le basi iodoniche ha forte reazione alcalina ed è stabile solo in soluzione acquosa.

Notiamo ancora ohe le proprietà fisiche dei sali dell'idrato di

metaditolileniodonio stanno in buon accordo con quelle dei sali di difeniloniodonio, come lo indica lo specchio seguente:

		cloruro	bromuro	ioduro	ossalato
difenileniodonio	p. f.	253–57°	245–50°	210–11°	191–92°
meta-ditolileniodonio		290°	281°	246°	228°

Per ultimo ricordiamo che l'etere, che servì ad estrarre il prodotto della iodurazione, lasciò dopo evaporazione una sostanza bruna solida alquanto difficile a purificarsi. I tentativi fatti ci condussero solo ad una polvere cristallina fondente a 175°. Essa non possedeva ancora i caratteri di purezza sufficienti per essere analizzata. Non è improbabile si tratti di o-o'-diiodioparaditolile.

Laboratorio di Chimica Generale R. Università, Bologna.

Il dicicloesile come solvente crioscopico.

Nota di L. MASCARELLI e L. VECCHIOTTI.

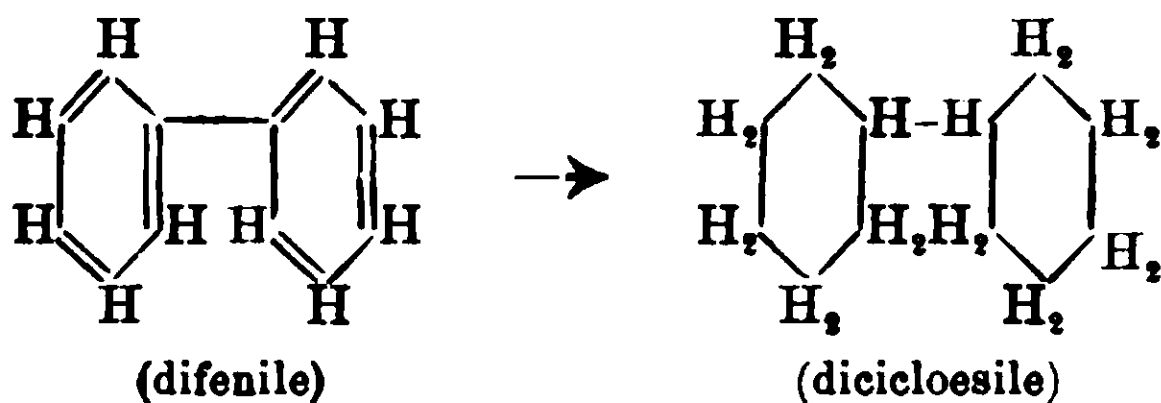
(Giunta il 23 agosto 1911)

Il contegno del cicloesano come solvente crioscopico, già studiato da uno di noi ([1]), ci fece pensare, che il potere associante assai spiccato manifestato da tale solvente non fosse un carattere speciale del cicloesano stesso, ma che invece tale proprietà fosse comune a quella serie di composti, che possono ottenersi dalle sostanze aromatiche per completa idrogenazione. Le ricerche compiute in questi ultimi tempi da uno di noi ci distolsero dal controllare con esperienze tale previsione, per cui noi siamo stati in parte preceduti nella conferma di queste. E per vero durante i nostri studî sul cicloesano è comparsa una pubblicazione di Chavanne e van Roelen ([2]), nella quale gli autori dopo aver dichiarato che « quelques essais fait par l'un de nous à ce sujet (cicloesano come solvente crioscopico) se trouvèrent confirmée par une publication de Mascarelli » si sono proposti « de voir si ce caractère était spécial au cyclohexane ou s' il se retrouvait chez d' autres

([1]) L. Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, *16*, I, 924 (1907); id. id., *17*, II, 494 (1908); id. id.. *18*, II, 195 (1909).
([2]) Bull. de la Soc. chem. du Belgique, *22* 410.

composés hydroaromatiques ». Dalle esperienze da essi fatte coi cicloesanolo concludono che « le caractère du cyclohesanol employé comme dissolvant cryscopique est bien analogue à celui du cyclohexane; on a donc des raisons de croire que c'est là un caractère assez général de composés hydroaromatiques ».

Collo stesso intendimento noi abbiamo intrapreso lo studio del comportamento crioscopico del dicicloesile, sostanza questa che si ottiene ora abbastanza facilmente col metodo di Ipatiew ([1]), cioè

(difenile) → (dicicloesile)

idrogenazione del difenile mediante idrogeno in presenza di nichel e sotto alte pressioni:

Noi dobbiamo ringraziare in modo tutto particolare il capitano Ipatiew, il quale colla massima cortesia volle prepararci una buona quantità di dicicloesile, per cui noi fummo in grado di compiere le ricerche proposteci.

Come si vede dalla parte sperimentale il dicicloesile, oltre presentare quelle anomalie, che finora vennero riscontrate in tutti gli idrocarburi usati come solventi crioscopici, e cioè fenomeni di associazione delle sostanze ossidrilate, che si manifestano, come è noto, con pesi molecolari superiori ai teorici per gli alcoli, fenoli, ossime, ecc. presenta pure anomalie per quelle classi di sostanze che già nel cicloesano si mostrarono anomale.

Le nostre ricerche col dicicloesile sono alquanto limitate, e questo per due ragioni: anzitutto la quantità di solvente a nostra disposizione non ci permetteva un gran numero di determinazioni, inoltre la piccola solubilità a freddo di molte sostanze ci impedì di estendere lo studio come sarebbe stata intenzione nostra.

([1]) Ber. d. deut. Ch. Gesel, *40*, 1281 (1907).

PARTE SPERIMENTALE.

Il dicicloesile adoperato era liquido incoloro, di odore particolare, bolliva a 236-238° a 757,5 mm., solidificava a + 2,75°. Esso gelava presentando un debole sopraraffreddamento, però le letture erano fra loro concordanti. Non occorsero precauzioni per l'umidità non essendo il dicicloesile igroscopico.

Durante le misure ci occorse di ricuperare parecchie volte il dicicloesile purificandolo dalle sostanze che già vi erano state sciolte nelle precedenti determinazioni. Questa purificazione venne fatta distillando anzitutto frazionatamente i diversi liquidi provenienti dalle varie determinazioni crioscopiche: si raccoglieva così il liquido giallognolo bollente a 225-240°, questa porzione poi veniva distillata in corrente di vapore acqueo operando in ambiente alcalino se i corpi sciolti avevano carattere acido, od in presenza di bisolfito sodico se si trattava di chetoni o di aldeidi. Il dicicloesile distilla lentamente in corrente di vapore acqueo. Separato il dicicloesile dall'acqua assieme distillata, lo si trattava a più riprese con una miscela di acido nitrico (d = 1,5) parti 1 e di acido solforico concentrato parti 2, poi si lavava con acqua: indi, scioltolo in etere, con carbonato sodico, poi con acqua fino a reazione neutra. Eliminato l'etere si ridistillava il prodotto in corrente di vapore acqueo, lo si scioglieva in etere, si seccava la soluzione con cloruro di calcio e poi si eliminava l'etere al serpentino. La distillazione in corrente di vapore acqueo permette di ottenere un prodotto incoloro. In ultimo veniva controllata la purezza del dicicloesile, così ricuperato, mediante la determinazione del punto di ebollizione e di congelamento.

Durante questo trattamento si perde però buona quantità di sostanza.

Determinazione della costante di abbassamento molecolare. — Ci servimmo per questo di sostanze, che presumibilmente avessero contegno normale, cioè sostanze appartenenti alle serie degli idrocarburi, degli eteri e dei derivati alogenati, ben sapendosi che, fino ad ora, queste classi di sostanze si mostrarono sempre crioscopicamente normali.

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico (Δ)	Costante (*k*)
	Corpo sciolto: *dibenzile* = $C_{14}H_{14}$ = 182.		
1	1,144	0,95	151,2
2	2.377	1,96	150,1
3	3,585	3,10	157,4
4	4,806	3,58	135,6
5	5,923	4,03	123,8
		media	143,6
	Corpo sciolto: *naftalina* $C_{10}H_8$ = 128.		
6	0,995	1,29	165,9
7	2,995	3,40	145,3
		media	155,6
	Corpo sciolto: *etere etilcinnamico* = $C_{11}H_{12}O_2$ = 176.		
8	0.849	0.76	157,4
9	1,712	1,41	144,6
10	2,644	2,20	146,5
		media	149,5
	Corpo sciolto: *capronato di metile* = $C_7H_{14}O_2$ = 130.		
11	1,138	1,35	154,2
12	3,282	3,51	139,1
13	4,455	4,08	119,3
14	0.231	4,46	110,8
15	5,958	4,73	103,2
		media	125.3
	Corpo sciolto: *ettilato di metile* = $C_8H_{16}O_2$ = 144.		
16	1,061	1,16	157,4
17	2,961	3,14	152,7
18	3,862	3,57	133,1
19	5,669	4.33	110,0
		media	138,3
	Corpo sciolto: *p-dicloro-benzolo* = $C_6H_4Cl_2$ = 146,9.		
20	0,996	1,03	152,9
21	3,029	3.15	152,7
22	5.162	4,15	118,1
		media	141,2

Corpo sciolto: *p-dibromo-benzolo* = $C_6H_4Br_2$ = 235,9.

23	0,767	0,57	175,3
24	2,581	1.78	163,7
25	3,567	2,39	158,0
		media	166,0

Corpo sciolto: *benzoato di fenile* = $C_{13}H_{10}O_2$ = 198.

26	0,979	0,77	155,7

Di queste sostanze il benzoato fenilico è assai poco solubile, per modo che l'unico valore ottenuto con questa sostanza venne trascurato nella media generale del valore di k, perchè poco attendibile. Anche la naftalina è poco solubile.

La media del valore *k* che noi adottammo è quella che risulta dal quadro riassuntivo seguente;

1) dibenzile media del valore di $k = 143{,}6$
2) naftalina media del valore di » 155,6
3) etere etilcinnamico media del valore di » 146,5
4) capronato di metile media del valore di » 125,3
5) ettilato di metile media del valore di » 138.3
6) p-dicloro-benzolo media del valore di » 141,2
7) p-dibromo-benzolo media del valore di » 166.0

media generale $k = 145{,}2$

La regola empirica di Raoult [1] non si verifica pel dicicloesile, come non si verifica pel cicloesano ed in molti altri casi: infatti il valore della costante crioscopica secondo detta regola dovrebbe essere:

$$k = 166 \times 0{,}62 = 102{,}9 .$$

Invece il valore del rapporto $\frac{k}{m}$ che, come è noto [2], oscilla per la maggior parte dei solventi crioscopici studiati entro i limiti 1,0–0,4 rientra nei limiti stessi. Pel dicicloesile si ha

$$\frac{k}{m} = 0{,}87 .$$

Colla costante ora determinata si calcola mediante la formola di van't Hoff il calore latente di fusione del dicicloesile in 10,47

[1] Compt. rend. *95*, 1030 (1882).

[2] Landolt-Bornstein, Physik. chem. Tabellen, 3. ediz. 501-504; Bruni, Zeit, f. Elektrochemie: *1905*, 861.

cal. per 1000 gr. di sostanza; da cui 1,74 cal. per una grammimolecola (¹).

Determinazioni crioscopiche. — Queste comprendono le seguenti serie di composti :

1, fenoli ; 2. alcoli : 3. acidi ; 4. chetoni : 5. aldeidi ; 6. nitroderivati.

Parecchie sostanze con cui avremmo voluto operare si mostrarono praticamente insolubili a freddo in dicicloesile.

Tutti i prodotti usati vennero opportunamente purificati : dei chetoni e dell'aldeide si fece il composto bisolfitico. Le sostanze liquide furono pesate in pallottoline di vetro saldate e tarate ; con quelle igroscopiche si operò in corrente d'aria secca.

Ecco i dati dell'esperienza :

Numero d' ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico (Δ)	Peso molecolare (k = 45,2)
Corpo sciolto: *alcool propilico normale* = C_3H_8O = 80: p. eb. 97-98° a 761 mm.			
27	0,848	0,98	125,7
28	2,774	1,64	245,6
29	3,970	2,08	277,1
Corpo sciolto : *fenolo* = C_6H_5OH = 94 ; p. eb. 182° a 758 mm.			
30	1,316	0,80	238,9
Corpo sciolto : *acido acetico* = $C_2H_4O_2$ = 60.			
31	0,752	0,82	133,2
32	1,619	1,70	138,3
33	3,029	2,64	166,6
Corpo sciolto : *acetofenone* = C_8H_8O = 120; p. eb. 201° a 762 mm.			
34	0.994	1,32	109,3
35	3,101	3,35	134,4
36	5,865	4,35	195,8
37	8,693	5,13	246.0
Corpo sciolto : *cicloesanone* = $C_6H_{10}O$ = 96 ; p. eb. 156° a 759 mm.			
38	1,067	1,45	106,8
89	2,901	3,44	122,5
40	5,085	4,45	165,9
41	7.471	5,43	199,8

(¹) Nella Nota I riguardante il cicloesano (Gazz. ch. it., *37*, II, 527), è sfuggito un errore di stampa : il calore di fusione per una gr. molecola di cicloesano è 0,645 cal. invece di 0,746.

Corpo sciolto: *acetone* = C_3H_6O = 58; p. eb. 56.5 a 763 mm.			
42	1,476	3,14	68,2
43	3,126	4,33	104.8
44	4,719	5,15	133,1
45	6,949	5,88	171,6
Corpo sciolto: *aldeide benzoica* = C_7H_6O = 106; p. eb. 179° a 760 mm.			
46	0,846	1.17	105,0
47	2,000	2,41	120,5
48	3,008	3,41	128,1
49	4,024	3,84	152.0
Corpo sciolto: *nitrobenzolo* = $C_6H_5NO_2$ = 123; p. eb. 208° a 761 mm.			
50	1,136	1,32	124,9
51	2,923	3,04	139,6
52	4,202	3,54	172,5
53	6,185	4,13	217.5
Corpo sciolto: *tetranitrometano* = CO_8N_4 = 196; p. eb. 125° a 6°.			
54	1,270	1,01	182.6
55	2,666	2,09	185,2
56	4,499	3,13	208,7

I numeri riportati stanno ad indicarci che il fenolo, l'alcool propilico e l'acido acetico sciolti in dicicloesile sono polimerizzati, poichè i loro pesi molecolari sono assai maggiori del teorico già a concentrazioni inferiori all' 1 % e crescono rapidamente colla concentrazione. Noi non potemmo, per la ragioni già addotte. aperimontare con altre sostanze ossidrilate, ma da questi dati e dal fatto che tutte le sostanze appartenenti a tali serie mostrano fenomeni più o meno marcati di associazione, se sciolte in idrocarburi, riteniamo che l'anomalia delle sostanze ossidriiate si verifica anche nel dicicloesile.

I chetoni diedero valori, che sono perfettamente comparabili con quelli che si ottennero impiegando il cicloesano come solvente: anche nel dicicloesile essi sono associati. L'aldeide benzoica, che a concentrazione inferiore all'1 % ha peso molecolare normale, mostra poi valori anormalmente grandi appena la concentrazione cresce. Fra i nitroderivati il p-nitrotoluolo è insolubile a freddo; il nitrobenzolo diede valori crescenti rapidamente colla concentrazione, mostrando anche qui lo stesso contegno, che ha quando venga sciolto in cicloesano. È degno di nota il fatto che il tetra-

nitrometano vi si comporta normalmente: qui la mancanza di atomi d'idrogeno nella molecola della sostanza potrebbe far pensare alla impossibilità di generarsi di forme tautomere capaci poi di associazione. Siccome però la questione, alquanto controversa, non può certo risolversi con una sola osservazione, così non vogliamo per ora entrare in merito.

Concludendo possiamo ripetere pel dicicloesi'e, usato come solvente crioscopico, quelle stesse osservazioni già fatte pel cicloesano ([1]) L'idea da cui prendemmo le mosse, cioè che le proprietà associanti non siano caratteristiche del cicloesano, ma comuni a forse tutti i derivati completamente idrogenati, trova ne' dicicloesile una nuova conferma. In queste ricerche noi siamo perfettamente d'accordo con le conclusioni tratte da Chavanne e van Roelen nelle loro misure col cicloesanolo.

Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

L'analisi termica nei sistemi quaternari.

Nota II di N. PARRAVANO e G. SIROVICH.

(Giunta il 9 luglio 1911).

Continuando la discussione intrapresa ([2]) indichiamo in questa seconda Nota il modo con cui può arrivarsi a stabilire il diagramma di un sistema quaternario a mezzo di sezioni del tedraedro passanti per un vertice e parallele ad un lato.

Sia, p. e., la sezione ARS (fig. 1) fatta con un piano passante per A e parallelo allo spigolo BC. In essa si notano le curve singolari *rm*, *qm*, *pm* d'intersezione con le superficie di separazione secondaria ([3]), le curve *m*P, *t*P, *s*P, e *m*Q, *u*Q, *v*Q d'interse-

([1]) Gazz. ch. it, *39*, II, 654 (1909).
([2]) Vedi Gazz. Chim. It., 41, 2, 697, (1911).
([3]) Facciamo notare che, nella discussione che stiamo svolgendo, per superficie di separazione secondaria e per curve di separazione terziaria intendiamo le superficie e le curve su cui sono contenuti i miscugli che incominciano a solidificare separando rispettivamente due o tre solidi. Per superficie di cristallizzazione invece indichiamo quelle su cui sono comprese le temperature a cui i diversi miscugli incomnciano a dare la separazione in questione.

zione con i coni che hanno per direttrici le curve di separazione terziaria e per vertici i vertici C e B.

Il miscuglio *m* non presenta nè separazione primaria, nè secondaria, ed i miscugli P e Q passano direttamente dalla separazione primaria alla quaternaria.

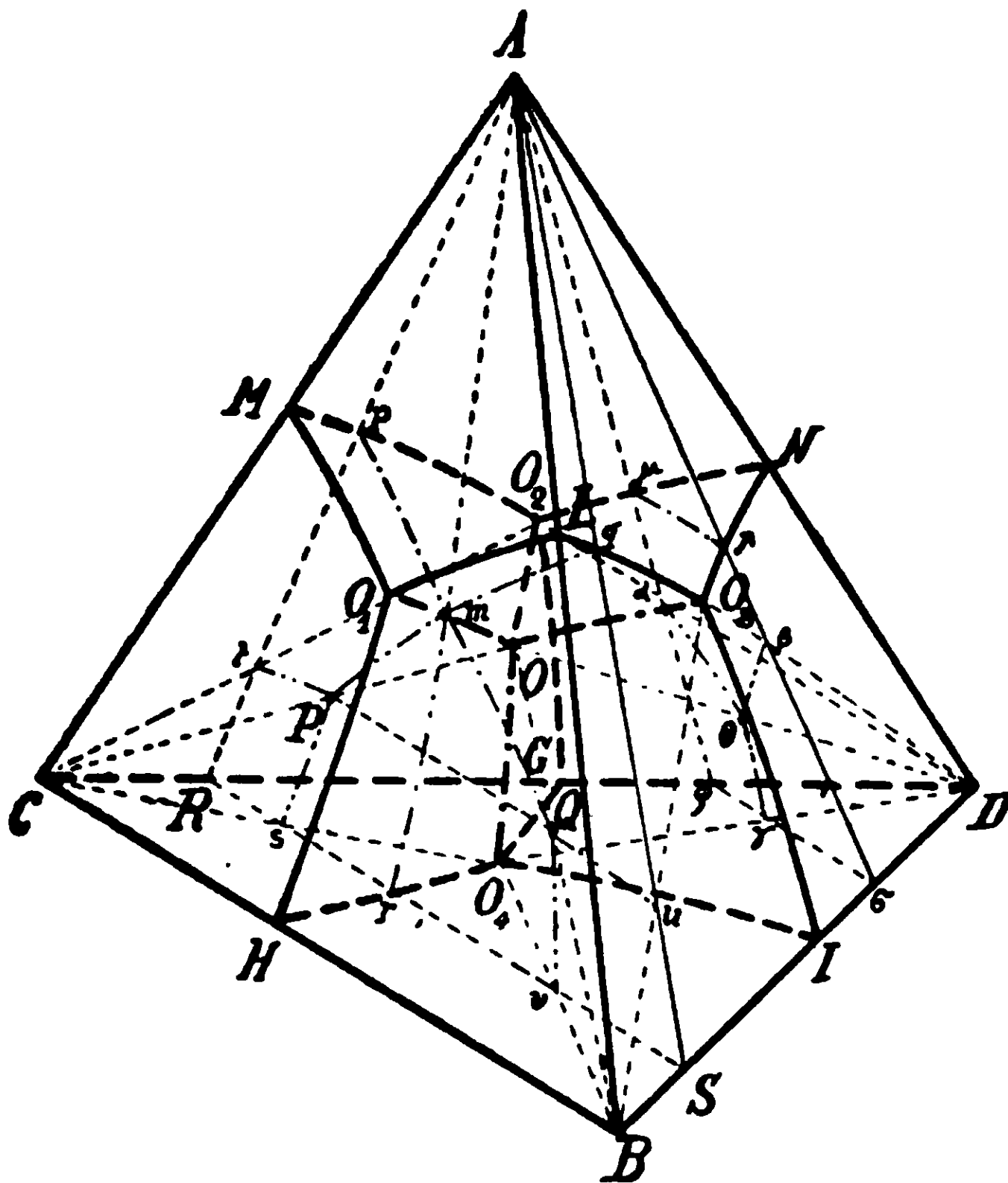



Fig. 1.

Il solido di cristallizzazione della sezione ARS ha l' aspetto della fig. 2.

La superficie $A'_1p'_2m'_2q'_2$ è la superficie di cristallizzazione primaria di A, la superficie $R'_1r'_2m'_3p'_2$ è quella di C, e la superficie $S'_1q'_2m'_3r'_2$ è quella di B. Nella sezione ARS non si ha perciò cristallizzazione primaria di D. Le curve $p'_2m'_3$, $r'_2m'_3$, $q'_2m'_3$, intersezioni delle superficie di cristallizzazione primaria, hanno per proiezione sul piano delle concentrazioni le curve segnate con le stesse lettere senza indici, le quali corrispondono alle curve segnate con le stesse lettere senza apici nella fig. 1.

Dopo la cristallizzazione primaria di A si può avere cristal-

lizzazione secondaria di AC e di AB. Presentano la prima i miscugli contenuti in $A'p'm'$, la seconda quelli del campo $A'q'm'$.

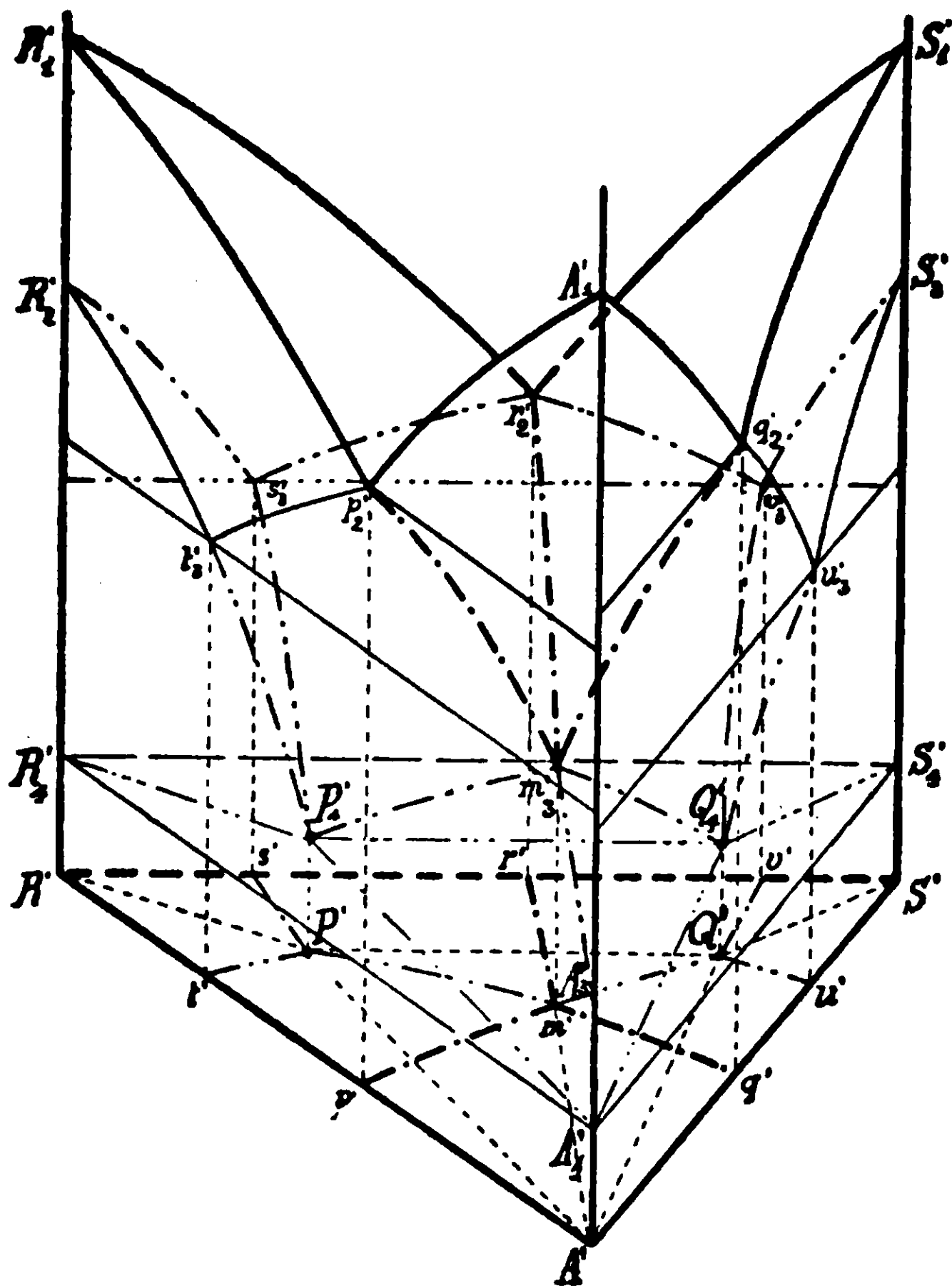



FIG. 2.

Le superficie relative di cristallizzazione secondaria sono superficie elicoidali, di cui le generatrici scendono rispettivamente dalle orizzontali per p'_2 e per q'_2 alla retta $m'_3A'_2$ mantenendosi appoggiate alle curve $p'_2m'_3$ e $q'_2m'_3$ da una parte e alla verticale per A' dall'altra.

Dopo la separazione primaria di C si può avere separazione secondaria di CD, di CA e di CB. Presentano separazione secondaria di CD i miscugli compresi in $R't'P's'$, di CA i miscugli del campo $t'P'm'p'$, di CB i miscugli del campo $s'P'm'r'$. Le relative superficie di cristallizzazione sono le superficie $B'_2t'_3P'_4s'_3$, $t'_3P'_4m'_3p'_2$, $s'_3P'_4m'_3r'_2$. Queste tre superficie s'incontrano lungo le curve $t'_3P'_4$,

$s'_3P'_4$, $m'_3P'_4$, le quali hanno per proiezioni nel piano delle concentrazioni le curve indicate con le stesse lettere senza indici.

Dopo la separazione primaria di B si può avere separazione secondaria di BD, di BA e di BC. Presentano separazione di BD i miscugli del campo $S'u'Q'v'$, di BA i miscugli del campo $u'Q'm'q'$, e di BC i miscugli del campo $v'Q'm'r'$. Le relative superficie di cristallizzazione sono $S'_2u'_3Q'_4v'_3$, $u'_3Q'_4m'_3q'_2$, $v'_3Q'_4m'_3r_2$, le quali si incontrano lungo le curve $u'_3Q'_4$, $v'_3Q'_4$, $m'_3Q'_4$, che, al solito, hanno per proiezione sul triangolo delle concentrazioni le curve segnate con le stesse lettere senza indici.

Separazione secondaria di AD, come si vede, non si incontra nella sezione ARS.

Facciamo qui osservare, e ne indicheremo più tardi la ragione, che le superficie di cristallizzazione secondaria dopo le primarie di C e B non sono superficie rigate, mentre sono tali le superficie di cristallizzazione terziaria.

Rispetto alla cristallizzazione terziaria il triangolo base si divide nei campi R'P'Q'S', R'P'A', P'Q'A', S'Q'A': in questi si hanno rispettivamente le separazioni terziarie di CBD, ACD, ACB, ABD, cioè tutte le cristallizzazioni terziarie possibili nel sistema quaternario ABCD.

Nel campo R'P'Q'S' la separazione terziaria di CBD può aversi dopo la secondaria di CD, di CB o di BD, a seconda che il miscuglio è compreso rispettivamente dentro $R'P's'$, $s'P'Q'v'$, $v'Q'S'$. Ad ognuno di questi campi corrisponde una superficie di cristallizzazione terziaria rigata: al primo corrisponde una superficie elicoidale con generatrici discendenti dalla orizzontale per s'_3 alla retta $P'_4R'_4$ poggiate alla curva $s'_3P'_4$ ed alla verticale per R'; al secondo una superficie cilindrica con le generatrici aventi la direzione R'S' e discendenti dalla orizzontale per s'_3 e v'_3 alla retta $P'_4Q'_4$ poggiandosi sulle curve $s'_3P'_4$ e v'_3Q_4; al terzo una superficie elicoidale con le generatrici che discendono dalla orizzontale per v'_3 alla retta $S'_4Q'_4$ poggiate sulla curva $v'_3Q'_4$ e sulla verticale per S'.

Nel campo R'P'A' la separazione terziaria di ACD si può avere dopo la secondaria di CD o di AC a seconda che il miscuglio è compreso nel campo $R'P't'$ o nel campo $t'P'A'$. Ad ognuno di questi campi corrisponde una superficie elicoidale di cristallizzazione

terziaria con le generatrici che, partendo dalla orizzontale per t'_3, discendono rispettivamente alle rette $R'_4P'_4$ e $A'_4P'_4$ poggiandosi da una parte alla curva $t'_3P'_4$ e dall'altra l'una alla verticale per R' e l'altra alla verticale per A'.

Nel campo P'Q'A' la separazione terziaria di ABC può aversi dopo la secondaria di CB, di AC o di AB a seconda che il miscuglio si trova rispettivamente in P'Q'*m'*, P'A'*m'*, Q'A'*m'*. Ad ognuno di questi campi corrisponde una superficie di cristallizzazione terziaria rigata: al primo corrisponde una superficie cilindrica con generatrici orizzontali aventi la direzione R'S', poggiate sulle curve $m'_3P'_4$ ed $m'_3Q'_4$ e discendenti da m'_3 a $P'_4Q'_4$; agli altri due campi corrispondono due superficie elicoidali di cui le generatrici discendono dalla retta $A'_3m'_3$ alle rette $A'_4P'_4$ e $A'_4Q'_4$ poggiandosi sulla verticale per A' e rispettivamente sulle curve $m'_3P'_4$ ed $m'_3Q'_4$.

Infine nel campo S'Q'A' la separazione terziaria di ABD può aver luogo dopo la secondaria di BD o di BA a seconda che il miscuglio si trova in S'Q'*u'* o in *u'*Q'A'. A ciascuno di questi campi corrisponde una superficie di cristallizzazione terziaria elicoidale di cui le generatrici discendono dalla orizzontale per u'_3 alle rette $S'_4Q'_4$ ed $A'_4Q'_4$ poggiate alla curva $u'_3Q'_4$ da una parte, e dall'altra rispettivamente alle verticali per S' ed A'.

La superficie di cristallizzazione quaternaria è, al solito, un piano che in questo caso passa per P'_4 e Q'_4 e contiene le rette $R'_4P'_4$, $P'_4Q'_4$, $Q'_4S'_4$. $P'_4A'_4$, $Q'_4A'_4$.

Il diagramma dei tempi di arresto della temperatura in corrispondenza dell'eutettico quaternario ha la forma di un tronco di piramide ottenuto a mezzo di un piano tirato per il vertice A' della base e parallelo allo spigolo R'S': la intersezione di questo piano con la faccia della piramide passante per R'S' passa per le verticali per P' e Q'.

Le proprietà delle superficie di cristallizzazione sopra indicate si possono sfruttare per descrivere, nella maniera già esposta in precedenza, le curve singolari del piano delle concentrazioni: servono a questo scopo sopratutto le superficie rigate che con le loro intersezioni individuano gran parte di queste linee singolari. Analogamente quindi a quel che si è detto quando si è parlato del modo di disegnare le curve H'*m'*, *m'*Q', Q'*t'* della fig. 2 nella nota

precedente (¹) potrebbe ora trattarsi della maniera di disegnare le curve P's', P't', P'm', Q'v', Q'u', Q'm', ma ci dispensiamo dal farlo, bastandoci di aver fatto notare che esse possono disegnarsi utilizzando appunto le proprietà delle superficie di cristallizzazione rigate.

Il diagramma dei tempi di arresto permette di determinare i punti P' e Q' e quindi anche O, l'eutettico quaternario.

Non descriviamo, per brevità, le variazioni che si verificano nelle superficie di cristallizzazione con lo spostarsi del piano ARS dallo spigolo BC verso il vertice D. Solo vediamo quale è la forma che il solido di cristallizzazione assume quando il piano sezione prende la posizione $A\rho\sigma$ (fig. 1), quando cioè taglia una sola superficie di separazione secondaria.

Nel piano sezione s'incontrano allora le curve: $\mu\pi$ di intersezione con la sola superficie di separazione secondaria intersecata, $\alpha\theta$, $\beta\theta$, $\gamma\theta$, d'intersezione con le superficie coniche aventi per vertice D e per direttrici O_2O, O_3O, O_4O.

Il solido di cristallizzazione prende l'aspetto della fig. 3. In questo caso si ha solo cristallizzazione primaria di A e di D, e le relative superficie sono $A'_1\mu'_2\pi'_2$ e $\rho'_1\sigma'_1\pi'_2\mu'_3$: mancano le separazioni primarie di C e di B.

Dopo la separazione primaria di A si ha sempre separazione secondaria di AD: la relativa superficie di cristallizzazione secondaria ha le generatrici che si abbassano dalla orizzontale per μ'_2 fino alla orizzontale per π'_2 poggiandosi alla curva $\mu'_2\pi'_2$ ed alla verticale per A'_1.

Dopo la sep razione primaria di D si può invece avere separazione secondaria di DA, di DC e di DB. Presentano la prima i miscugli del campo $\mu'\pi'\beta'\theta'\alpha$, la seconda i miscugli del campo $\alpha'\theta'\gamma'\rho'$, la terza i miscugli del campo $\gamma'\theta'\beta'\sigma'$. Le relative superficie di cristallizzione sono $\mu'_2\pi'_2\beta'_3\theta'_4\alpha'_3$, $\rho'_2\alpha'_2\theta'_4\gamma'_3$, $\sigma'_2\gamma'_3\theta'_4\beta'_3$. Mancano perciò le separazioni secondarie di AC, di AB e di CB.

Anche qui facciamo osservare che le superficie di cristallizzazione secondaria dopo la primaria di D non sono superficie rigate, ma sono invece tali, al solito, tutte le superficie di cristallizzazione terziaria.

(¹) Gazz. chim. ital., 41, II, 697 (1911).

Rispetto alla separazione terziaria il triangolo delle concentrazioni si pnò considerare diviso nei campi $A'\theta'\rho'$, $\rho'\theta'\sigma'$ $\sigma'\theta'A'$: i miscugli in essi compresi presentano rispettivamente separazione terziaria di ACD, CDB, ABD. Manca la separazione terziaria di ABC.

Fig. 3.

In $A'\theta'\rho'$ la separazione terziaria di ACD può aver luogo dopo la secondaria di AD o di CD a seconda che i miscugli sono contenuti nel campo $A'\theta'\alpha'$ o nell'altro $\alpha'\theta'\rho'$. Ad ognuno di questi campi corrisponde una superficie elicoidale da cui le generatrici si abbassano dalla orizzontale per α'_3 rispettivamente alle rette $A'_4\theta'_4$ e $\rho'_4\theta'_4$ poggiandosi alla curva $\alpha'_3\theta'_4$ e alle verticali per A' e ρ'.

In $\rho'\theta'\sigma'$ la separazione terziaria di CDB può aversi dopo la secondaria di CD o BD a seconda che il miscuglio appartiene al

campo $\rho'\theta'\gamma'$ oppure $\gamma'\theta'\sigma'$. Le relative superficie di separazione hanno le generatrici che partono dalla orizzontale per γ'_3 e si abbassano alle rette $\rho'_4\theta'_4$ e $\sigma'_4\theta'_4$ poggiandosi da una parte alla curva $\gamma'_3\theta'_4$ e dall'altra rispettivamente alle verticali per ρ' e per σ'.

Infine in $\sigma'\theta'A'$ la separazione terziaria di ABD si può avere dopo la secondaria di BD o di DA a seconda che il miscuglio si trova nel campo $\sigma'\theta'\beta'$ o nell'altro $\beta'\theta'A'$. Le relative superficie di separazione hanno le generatrici che, partendo dall'orizzontale per β'_3, si abbassano a $\sigma'_4\theta'_4$ e $A'_4\theta'_4$ poggiandosi da una parte alla curva $\beta'_3\theta'_4$ e dall'altra alle verticali per σ' e A'.

La superficie di cristallizzazione quaternaria è, al solito, un piano che passa per Q'_4 e contiene le rette $A'_4\theta'_4$, $\rho'_4\theta'_4$, $\sigma'_4\theta'_4$.

Il diagramma dei tempi di fermata eutettica è una piramide col vertice sulla verticale per θ', e perciò questo punto è facilmente determinabile dalle durate degli arresti.

Anche le linee singolari della sezione $A\rho\sigma$ si possono stabilire tenendo presenti le proprietà delle superficie di cristallizzazione finora discusse, ed in ispecial modo quelle delle superficie di cristallizzazione rigata, a mezzo delle quali possono facilmente descriversi le curve $\theta'\alpha'$, $\theta'\gamma'$, θ', β'.

Stabiliti i solidi di cristallizzazione di due sezioni come ARS e $A\rho\sigma$ si possono conoscere: il punto O, le curve O_2O, O_3O, O_4O, il numero di isoterme che si vuole sulle superficie GO_2OO_4, IO_3OO_4 e quindi anche queste superficie, il tutto operando allo stesso modo che si è indicato parlando delle sezioni fatte con piani passanti per gli spigoli del tetraedro.

La sezione ARS concorre anche a far conoscere le superficie, di separazione secondaria MO_1OO_2, HO_1OO_4. LO_1OO_3, perchè essa individua le curve *pm*, *rm*, *qm* che giacciono su queste superficie, e la sezione $A\rho\sigma$ l'altra superficie NO_2OO_3, perchè individua la curva $\mu\pi$ giacente su questa superficie.

Si vede quindi che anche a mezzo di sezioni fatte con piani passanti per un vertice e parallele ad uno spigolo del tetraedro è possibile arrivare a conoscere il sistema quaternario. Anzi con queste sezioni si giunge allo scopo più speditamente che non con le sezioni descritte nella I Nota, perchè con due sezioni come ARS e $A\rho\sigma$ si possono determinare — teoricamente almeno — due super-

fioie di separazione secondaria, mentre con due sezioni fatte con piani passanti per uno stesso spigolo veniva a determinarsi una sola di queste superficie.

Vedremo in seguito come si può arrivare a stabilire il diagramma del sistema quaternario operando con sezioni parallele alle faccie del tetraedro.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Sulle soluzioni solide dello iodio in alcuni idrocarburi ciclici

Nota di G. BRUNI e M. AMADORI.

(Giunta il 6 ottobre 1911).

Uno dei casi più interessanti di soluzioni solide è costituito certamente dalla coppia jodio-benzolo.

La formazione di soluzioni solide è generalmente legata alla esistenza di analogie abbastanza strette di costituzione chimica fra le due sostanze. Nel caso ora citato tali analogie si ricercherebbero invano; tuttavia jodio e benzolo formano soluzioni solide in limiti piuttosto larghi. Il fenomeno venne assai accuratamente studiato da *E. Beckmann* (1). Egli osservò anzitutto che lo jodio sciolto in benzolo provoca abbassamenti del punto di congelamento assai più bassi dei normali da cui si calcolerebbero quindi pesi molecolari apparenti troppo alti:

P. mol. teor. $I_2 = 253,94$.

P. mol. trovati : 354, 358, 355, 348, 359.

Valori dello stesso genere erano del resto già stati trovati da *Gautier* e *Charpy* (2):

P. mol. trovati: 330, 348, 345.

Beckmann suppose che tale comportamento sia dovuto alla separazione dello jodio assieme al solvente sotto forma di soluzione solida. Eseguì quindi alcune determinazioni quantitative col metodo di *van Bijlert;* potè così dimostrare direttamente la formazione di cristalli misti. I coefficienti di ripartizione fra la fase

(1) Zeitschr. f. physikal. Chem. *17*, 107 (1895).
(2) Compt. rend. *110*, 183 (1890).

solida e la fase liquida così trovati sperimentalmente coincidono soddisfacentemente con quelli che si calcolano dalle osservazioni crioscopiche.

Negli altri solventi sperimentati lo jodio si comporta in modo normale e cioè dà abbassamenti corrispondenti alla molecola $I_2 = 253,94$. Infatti *Beckmann* ottenne:

In acido acetico	— P. mol. trov.	249, 264. —
» uretano	» » »	251, 253, 264
» bromuro d'etilene	» » »	243, 258, 257
» p. xilolo	» » »	253, 255, 260
» naftalina	» » »	242, 242, 251

Anche negli ultimi due solventi, che sono idrocarburi ciclici lo jodio è dunque perfettamente normale. La proprietà di questo corpo di dare soluzioni solide col benzolo poteva quindi apparire perfettamente casuale.

La nostra attenzione fu richiamata su questo interessante argomento da osservazioni fatte dal nostro amico prof. *L. Sabbatani* in una serie di ricerche, non ancora pubblicate, da lui intraprese sullo stato dello jodio in taluni idrocarburi alifatici saturi.

Noi abbiamo voluto anzitutto ripetere alcune determinazioni su solventi presunti normali. Anzitutto abbiamo impiegato il bromoformio. *Beckmann* aveva bensì eseguito una misura con questo solvente, ed aveva osservato abbassamenti un po' inferiori del calcolato; il bromoformio da lui usato aveva però una costante troppo bassa; abbiamo quindi eseguito due serie di determinazioni.

Solvente: Bromoformio, p. fus. 8°, K = 144 [1].

Concentrazioni	Abbassam. termom.	P. mol. trov.
1,063	0°,595	257,3
2,381	1,30	263,7
0,633	0,36	253,2
2,054	1,145	258,3
2,964	1,62	263,4

Il comportamento può dunque ritenersi perfettamente normale.

Abbiamo quindi impiegato due idrocarburi ciclici, il difenile e il dibenzile.

[1] Ampola e Manuelli — Gazz. chim. it. *25*, b, 91 (1895)

Solvente: Difenile, p. fus. 70°.2, K = 80 (¹)

1,281	0°,40	256,2
3,706	1,14	260.0
5,012	1 54	260,3

Solvente: Dibenzile, p. fus. 52°, K = 72 (²)

0,962	0,27	256,5
3,146	0,89	254,4
7,178	1,98	261,0

Anche qui dunque il comportamento è del tutto normale.

Abbiamo allora pensato che se la proprietà del benzolo di sciogliere allo stato solido lo jodio dipende dalla sua struttura, tale proprietà dovrebbe probabilmente ritrovarsi in altri idrocarburi, analogamente costituiti e che diano a lor volta soluzioni solide col benzolo.

Secondo le regole trovate da *Garelli*, il benzolo forma soluzioni solide coi composti corrispondenti mononucleati, senza catene laterali; così fanno infatti tiofene, pirrolo, piridina, pirrolidina, ciclopentadiene. Di questi solo l'ultimo è un idrocarburo e non si presta come solvente crioscopico. Più recentemente però *Mascarelli* (³) ha scoperto che anche fra il benzolo e il suo esaidroderivato *cicloesano* C_6H_{12}, ha luogo la formazione di soluzioni solide.

Ora il cicloesano si presta benissimo come solvente crioscopico e *Mascarelli* ne ha fatto sotto questo aspetto uno studio approfondito. Esso si distingue sopratutto per la sua elevatissima costante di depressione molecolare che è circa quadrupla di quella del benzolo. *Mascarelli* usa in una prima memoria il valore K = 203, in una seconda K = 200. Come media delle sue undici serie di determinazioni si calcolerebbe K = 201,6. Come si vede le differenze sono piccole e quasi trascurabili.

Noi abbiamo ripetute due serie di determinazioni con sostanze normali, per accertarsi che i nostri dati erano confrontabili con quelli di *Mascarelli*. Come sostanze normali abbiamo impiegato la naftalina e il dibenzile.

(¹) Eykman — Zeitschr. physikal. Chem. *4*, 497, (1889).
(²) Garelli e Calzolari — Rend. Accad. Lincei *29*, b, 258, (1899).
(³) Gazz. Chim. it. *37*, b, 527, (1907).

Il cicloesano impiegato fu in parte posto gentilmente a nostra disposizione dal nostro amico dott. *Padoa* di Bologna che vivamente ringraziamo; per la maggior parte fu acquistato dalla ditta Fr. Poulenc di Parigi ed era preparato coi solito metodo di *Sabatier*. Fu purificato come indica *Mascarelli* e cioè sbattendolo con acido nitrico e solforico per liberarlo dal benzolo, lavandolo con acqua, seccandolo e distillandolo. Bolliva a 81° e si congelava a + 6,2°.

Concentrazioni	Abbassam. termom.	Depressione molec.
1.	Sostanza sciolta: Naftalina $C_{10}H_8$	= 128,0
0,952	1°,52	204,3
1,514	2,395	202,4
2,053	3,23	201,3
		media 202,7
2.	Sostanza sciolta; Dibenzile $C_{14}H_{14}$	= 182,0
1,574	1°.75	202,3
2,014	2,24	202,4
2,591	2,87	201,3
		media 201,9

Le nostre misure coincidono dunque perfettamente con quelle di *Mascarelli* nei limiti dell'esattezza consentita dal metodo. Come valore più probabile, risultante dall'insieme delle sue e delle nostre misure, abbiamo adottato K = 202.

Siamo quindi passati alle soluzioni di jodio in cicloesano. Lo jodio si scioglie abbastanza bene in questo solvente, meno abbondantemente però che in benzolo. Le soluzioni sono colorate in violetto.

Ecco il risultato delle determinazioni crioscopiche. Per avere risultati più esatti abbiamo fatto sei determinazioni staccate, ciascuna con due concentrazioni al più.

Concentrazioni	Abbass. term.	Depress. mol.	P. mol. trov.
0.682	0°,445	165,7	309,6
0,560	0,365	165,9	310,9
0,985	0,64	165,0	310,9
0,764	0,49	162,9	314,9
1,117	0,705	164,0	320,1
0,619	0,40	164,1	312,6
0,760	0,49	163,7	313,3
1,324	0,85	163,0	314,6
0,622	0,405	163,5	313,8
1,104	0,71	163,3	314,1
		Media 164,1	I_2 = 253,94

Non si possono fare determinazioni a concentrazioni più elevate perchè la solubilità non è sufficiente.

Come si vede la nostra previsione si è verificata. Si hanno in tutte le misure fatte gli abbassamenti troppo bassi e i pesi molecolari apparenti anormalmente alti, caratteristici della formazione di soluzioni solide.

Abbiamo voluto confermare questo risultato con osservazioni sulla colorazione di queste soluzioni solide, sia in benzolo che in cicloesano. È noto infatti che le soluzioni solide di certe sostanze hanno lo stesso colore delle soluzioni liquide, anche quando le sostanze stesse allo stato puro solido hanno un colore diverso o sono incolore.

Questo fatto interessante risulta particolarmente dalle osservazioni di *Lobry de Bruyn* e *Jungius* (¹) e da quelle di uno di noi e *Callegari* (²) sui nitrosoderivati sciolti nei nitroderivati. I nitrosoderivati solidi sono incolori, mentre le loro soluzioni sono intensamente colorate in azzurro-verde; ora anche i cristalli misti coi relativi nitroderivati presentano la stessa colorazione appena attenuata.

Noi abbiamo dunque preparato anzitutto soluzioni assai diluite di jodio in due solventi normali: bromuro di etilene e bromoformio e le abbiamo fatte solidificare totalmente raffreddandole con ghiaccio e sale e poscia anche con anidride carbonica e acetone. La colorazione roseo-violetta della soluzione scompare totalmente per dar luogo ad un aspetto opaco grigio dovuto evidentemente ai minutissimi cristallini dello jodio che si separano accanto ai cristalli incolori del solvente.

Abbiamo poi preparate due soluzioni pure diluitissime di jodio in benzolo ed in cicloesano e le abbiamo fatte solidificare raffreddandole allo stesso modo come fu detto sopra. Il colore roseo-violetto non scompare qui affatto col congelamento; la massa conserva il suo aspetto omogeneo, non si osserva nessuna separazione di particelle grigie di jodio. La colorazione si attenua, ma rimane nettissima anche dopo molte ore di raffreddamento a —80°. Resta

(¹) Rec. d. trav. d. Pays-Bas, XXII, 298, 1903.
(²) Rend. Acc. Lincei 1904, I°, 567.

così dimostrato che le soluzioni solide di jodio in questi due solventi hanno la stessa tinta delle soluzioni liquide.

Concludendo: Lo jodio può dare soluzioni solide, oltrechè col benzolo, anche coll'esaidrobenzolo o cicloesano. Questa proprietà è assai verosimilmente legata alla struttura comune di queste due sostanze.

La solubilità allo stato solido in cicloesano è evidentemente minore che in benzolo. Il coefficiente di ripartizione fra le fasi solida e liquida in benzolo è circa $\alpha = 0,3$; pel cicloesano solamente $\alpha = 0,20$.

Padova, Istituto di Chimica generale della R. Università — Giugno 1911.

Sulla ossidazione catalitica dell'ammoniaca.
Nota I di D. MENEGHINI.

(Giunta il 6 ottobre 1911).

Avendo avuto occasione di esaminare per ragioni pratiche il problema della utilizzazione razionale dell'ammoniaca che si ricava dalla distillazione del carbon fossile nella fabbricazione del gas illuminante, ho cercato di approfondire l'indagine sui processi di ossidazione diretta dell'ammoniaca con l'ossigeno dell'aria per mezzo dei catalizzatori.

Il fenomeno della ossidazione dell'ammoniaca per catalisi è noto da antichissimo tempo [1]. Già Henry nel 1825, Döbereiner nel 1832, Kuhlmann nel 1839 avevano notato che la spugna di platino, pur essendo senza azione a freddo, riscaldata un po' in atmosfera di ammoniaca, si arroventa spontaneamente e rimane rovento con formazione di nitrito ammonico.

Una applicazione industriale di questa reazione è stata da prima proposta dal Warren [2] e dal Marston [3], più tardi dall'Ostwald [4] il quale per tre anni consecutivi — come è detto nel

[1] Vedi Gmelin Kraut-Friedheim. Handb, d. anorg. Ch., vol. I, 1, pag. 214 e seg. Dammer, Anorg. Chem., vol. 2, I, pag. 53 e seg. Abegg's Handb, d. anorg. Ch., vol. III, 3, pag. 67.

[2] Chem. News, *63*, 290, (1891) — J. Ber., 1894, 443.

[3] Brev. inglese 19074 del 1900.

[4] Brev. inglese 698 del 1902, francese 317544, svizzero 25881. Chem Zeit., 1903, I, pag. 457.

suo brevetto — ha studiato, col suo assistente il Dott. Brauer, tale reazione. Non sono stati pubblicati i risaltati ottenuti con queste ricerche.

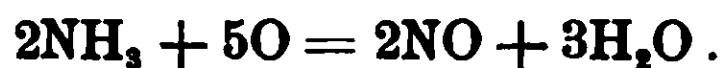
Il processo è senza dubbio di grande interesse, poichè infatti dovrebbe esser possibile per esso di trasformare ad acido nitrico, per mezzo dell'ossigeno dell'aria, tutta l'ammoniaca che può essere fornita dalla decomposizione di tali composti organici azotati.

L'apparecchio proposto dall'Ostwald è della massima semplicità. L'ammoniaca ottenuta, per esempio, dal trattamento solito delle acque ammoniacali e mescolata con la voluta quantità d'aria, passa per una serie di tubi contenenti il catalizzatore (platino) ove avviene la ossidazione.

La reazione quivi non procede quantitativamente secondo la equazione:

$$NH_3 + 2O_2 = HNO_3 + H_2O$$

assieme a questa si ha la seconda:

$$2NH_3 + 5O = 2NO + 3H_2O\,.$$

L'ossido d'azoto per rapido assorbimento coll'ossigeno in eccesso si trasforma ad anidride nitrosa-nitrica.

I gas passano poi in torri di condensazione ove, oltre alla concentrazione dell'acido nitrico formatosi, si ha la ossidazione degli altri ossidi ed ossiacidi inferiori dell'azoto che prendono origine nella reazione catalitica.

La temperatura, secondo Ostwald ([1]), alla quale si ottiene un rendimento migliore è quella del rosso scuro.

Uno studio sull'andamento di questa reazione è stato compiuto da O. Schmidt e R. Böcker ([2]) i quali, usando come catalizzatore dell'amianto platinato contenuto in un tubo a combustione, trovarono che il 74,5 % di ammoniaca si ossida ad HNO_3 ed HNO_2, usando per l'ossidazione una corrente d'aria, mentre invece il rendimento è abbassato al 70,3 % usando ossigeno puro.

In una seconda serie di esperienze questi Autori hanno inviato il miscuglio aria-ammoniaca in un tubo a combustione contenente una spiralina di platino arroventata con una corrente elettrica.

([1]) Chem. Zeit., 1903, I, pag. 457.
([2]) Ber. d. deuts. Ch. Gesell., *39*, 1366 (1906).

Essi ottennero un rendimento dell'80,45 % usando una corrente di 3,5 Amp. e 85 Volt, ed un rendimento del 65,18 % con una corrente di 3,5 Amp. e 110 Volt. Gli autori non dicono a quale temperatura riscaldassero il catalizzatore nella prima serie di esperienze, nè il potenziale e l'intensità della corrente usata per arroventare la spirale di platino sono dati sufficienti per calcolarne la temperatura Nel citato lavoro è detto soltanto che « l'optimum di temperatura è quello del rosso scuro, ben visibile a luce diurna ».

Questo metodo di far passare i gas a contatto di platino metallico compatto è stato consigliato anche in un brevetto della Nordyske e Marmon Comp. (1) secondo il quale la miscela aria ammoniaca passa entro un tubo sottile di platino avvolto a spirale e riscaldato inizialmente dalla corrente elettrica.

L'Ostwald stesso ottenne i migliori risultati usando il metallo (platino) compatto e con una superficie rugosa (2).

Oltre al platino funzionano anche come catalizzatori il palladio, l'iridio, il rodio, gli ossidi dei metalli pesanti come il piombo, l'argento, il ferro, il cromo, il nichel, questi stessi metalli, il rame (3) scaldati a 650-750°, composti inorganici complessi: manganato sodico, cromato manganato. permanganato di piombo (4).

*
* *

Avendo iniziata una serie di esperienze per studiare l'andamento di questa reazione e specialmente l'azione della temperatura e della pressione e la influenza della natura del catalizzatore, riferisco qui le esperienze preliminari da me compiute, non sembrandomi sufficientemente persuasivi i dati di Schmidt e Böcker.

Ho collocato in un tubo a combustione una spiralina di filo sottile di platino, avvolto a spirale conica in modo tale che il gas che doveva percorrere il tubo potesse arrivare tutto a contatto col platino. La spirale era collegata con una batteria di accumulatori

(1) D. R. R. P. num. 189472. Cifra: Wagner Fischer, Jahr. ber. Chem. Technologie, 1907. 1, 409.

(2) K. W. Jurisch. Ch. Zeit., 1908, 791 e Berg. u. Huettenman, Zeit. 1906, *3*, 71.

(3) Abegg's Handb. loc. cit. e Schwarz. Dingler's Polyt. Journ., *218*, 219

(4) Ostwald, Chem. Zeit., 1903, I, 457 e Orlow E. Centr Blatt., 1908, II, 1, 499.

e nel circuito era inserito un reostato per regolare la intensità della corrente elettrica che doveva arroveatare lo spirale.

Opportuni istrumenti di misura permettevano di valutare l'intensità della corrente e la caduta di potenziale ai due capi della spirale. Conoscendo la resistenza della spirale a fredd : che era di ohm, a $+ 15° = 2,312$, potevo calcolare per ogni esperienza la resistenza alla temperatura cui essa veniva portata e quindi potevo ricavare con sufficiente approssimazione la temperatura stessa dell'a spirale catalizzatrice.

La corrente d'aria necessaria alla ossidazione veniva prodotta da una comune pompa a caduta d'acqua, ed il volume d'aria veniva misurato in un contatore di precisione, il quale oltre a dare in litri e frazioni di litri il volume totale passato per esso, indicava su uno speciale quadrante colla lettura di un minuto il consumo orario.

La corrente d'aria si saturava di ammoniaca attraversando una colonna verticale di vetro ripiena di lana di vetro e nella quale per mezzo di un imbuto a rubinetto disposto superiormente e terminato con un capillare, si poteva far gocciolare una soluzione acquosa concentrata di ammoniaca. La colonna era terminata inferiormente da un secondo rubinetto, pel quale si faceva defluire la soluzione di ammoniaca così da avere nell'interno della colonna sempre un volume eguale di soluzione continuamente rinnovata.

Il gas aria-ammoniaca così ottenuto, seccato su calce viva, passava nel tubo a combustione contenente la spirale di platino; prima e dopo il tubo a combustione disposi un manometro a mercurio per misurare la pressione dei gas ed una presa per poterne effettuare l'analisi. Determinavo nei gas prima del contatto la quantità di ammoniaca trascinata con l'aria, aspirando a varie riprese un volume misurato d'aria che gorgogliava in una soluzione titolata di acido solforico. Con numerose esperienze preliminari, variando la concentrazione della soluzione di ammoniaca ed il deflusso di questa nella colonna a saturazione, riuscivo a mettermi in condizioni da ottenere una saturazione costante.

Per determinare l'andamento della reazione catalitica ricorsi all'analisi gasometrica con gli apparecchi di Hempel, raccoglievo cioè un volume misurato dei gas prodotti dalla reazione e dopo

assorbimento sia dell'eventuale eccesso di ammoniaca con una soluzione di acido solforico, sia di tutti i prodotti azotati formatisi con una soluzione di potassa caustica, determinavo nel residuo la quantità di ossigeno che era rimasto inalterato.

Per l'assorbimento dell'eccesso di ossigeno usai soluzioni di idrosolfito sodico 2 : 10 in soda caustica.

Con una prima serie di esperienze volli determinare a quale temperatura la reazione incomincia. Nella tabella I sono raccolti i risultati ottenuti: nella prima colonna stanno le temperature a cui veniva portata la spirale di platino, nella seconda la quantità di ammoniaca in grammi per litro d'aria prima della immissione nel tubo a combustione, nella terza finalmente l'ossigeno che non prese parte alla reazione espresso in centimetri cubi %.

TABELLA I.

I temp. della spirale	II NH_3 in grammi	III O_2 cm^3 %
150°	0,8461	20,95
200°	0,7992	21,03
220°	0,8180	20,90
250°	0,8567	20,75
280°	0,8300	21,09
(*) 310°	0,8295	20,54 (*)
350°	0,8538	19,70
390°	0.8108	18,85
410°	0,7895	18,00
460°	0,8010	17,64

I componenti dell'aria passano quindi praticamente inalterati attraverso il catalizzatore fino a che questo non abbia raggiunto una temperatura di circa 350°, a questa temperatura si inizia l'ossidazione dell'ammoniaca e perciò diminuisce la quantità di ossigeno nei prodotti gassosi che passano attraverso al catalizzatore.

Devo aggiungere che nelle esperienze aumentavo la temperatura della spiralina aumentando la intensità della corrente elettrica che circolava per essa, arrivato ad una temperatura di 310°-320° (esperienze segnate con *) notavo un evidente aumento di temperatura e dovevo perciò diminuire la intensità della corrente, anche sospendendo per qualche istante il passaggio della corrente gas-

sosa attraverso il tubo a combustione fino a ritornare al regime desiderato.

Ammettendo che la reazione proceda:

$$2NH_3 + 2O_2 = NH_4NO_3 + H_2O$$

per un grammo di ammoniaca saranno necessari cc. 1314,9 di ossigeno a 0° e 760 mm.: per avere questa proporzione — anzi cercando di essere sempre in presenza di un eccesso di ossigeno — la corrente gassosa e la soluzione di ammoniaca nella colonna di saturazione erano regolate in modo che per litro d'aria, (contenente circa 210 cc. di ossigeno) fossero contenuti grammi 0,159 di ammoniaca.

Mantenni in questa seconda serie di esperienze pressochè invariate le condizioni precedenti, inviando circa 20 litri d'aria all'ora a saturarsi d'ammoniaca in modo che la miscela contenesse gr. 0,16 °/₀₀ cc. e potei confermare come il consumo di ossigeno si facoia visibile soltanto quando il catalizzatore abbia raggiunta la temperatura di 350°. Dopo 400°-450° la reazione avviene con maggiore intensità ed anche una piccola differenza di temperatura fa variare di molto il consumo di ossigeno: a questa temperatura riuscì di grande difficoltà mantenere regolata la temperatura della spirale, tendendo essa ad aumentare spontaneamente. Queste esperienze vennero perciò compiute a più riprese cercando sempre che l'aumento di temperatura fosse il più lento possibile e raccogliendo i gas per la loro analisi alla temperatura voluta.

TABELLA II.

temperatura	NH_3 in gr. °/$_{00}$ cm^3 d'aria	O_2 in eccesso cm^3 °/$_0$
350°	0,1570	20,05
405°	0,1622	18,95
430°	0,1700	16,80
450°	0,1595	14,50
475°	0 1645	11,60
515°	0,1695	8,40
550°	0,1585	5,80
610°	0,1605	4,00
680°	0,1660	2,94

I risultati di queste esperienze sembrerebbero ad un esame superficiale in disaccordo con quelle di Schmidt e Böcker, secondo i quali un aumento di temperatura avrebbe per effetto di abbassare la resa.

La costatazione però è esatta, perchè ad una temperatura che non mi è stato possibile precisare con sufficiente esattezza, variando essa assai colle condizioni di pressione e velocità dei gas, ma che è superiore a 550°, si ha contemporaneamente la scomposizione della ammoniaca nei suoi elementi: azoto ed idrogeno.

Ho potuto constatare questa scomposizione facendo passare per il tubo contenente la spirale un volume misurato di miscela aria ammoniaca (cioè 100 cc.) e raccogliendo tutti i prodotti della reazione in una buretta gasometrica. Analizzando questi prodotti si osservò che il volume del gas inassorbibile (azoto) era sensibilmente superiore a 79 cc. %, vi era cioè qualche centimetro cubo d'azoto in più di quello in media contenuto nell'aria, e questa eccedenza di azoto, proveniente dalla scomposizione dell'ammoniaca, era tanto più forte quanto più lenta era la corrente gassosa.

Resta così confermato anche che una azione di lunga durata della sostanza catalizzatrice è nociva, effettuandosi la scomposizione contemporanea dell'ammoniaca in azoto ed acqua [1]: non sembra perciò consigliabile il brevetto citato della Nordyske e Marmon C^ie^ — secondo il quale la miscela gassosa passa per tutta una spirale di tubo di platino.

Per confermare questa scomposizione ho inviato attraverso la colonna di saturazione una corrente di ossigeno in luogo d'aria. Anche in questo caso si ha a circa 550° nei prodotti della reazione una certa quantità di azoto. Con ossigeno puro la reazione è assai più violenta e non è possibile anzi mantenere la spirale ad una temperatura bassa, appena si raggiungono i 350°-400° la spirale si arroventa fortemente e si va ad oltre 600°.

Ho voluto vedere poi quale influenza possa esercitare la natura del catalizzatore: infatti nel brevetto Ostwald si preventiva una spesa annua non indifferente per il rinnovo del platino: mi parve perciò interessante vedere se nella pratica è sostituibile al platino un catalizzatore più economico senza che varii fortemente la resa.

[1] K. W. Jurisch, Salpeter aus Ammoniak. Chem. Zeit. 1903, pag. 791

Ricorsi alla pirite arrostita (sesquiossido di ferro) con tracce di rame, quale esce dai forni per l'anidride solforosa, e che è stata pure consigliata per impianti industriali [1].

Il catalizzatore, ben macinato e mescolato con amianto in polvere, era contenuto in un largo tubo di vetro poco fusibile disposto verticalmente, e vi era sostenuto da un dischetto di porcellana forata.

Il tubo di vetro era riscaldato elettricamente per mezzo di una spirale di filo di nichel avvolta attorno ad esso. La temperatura veniva misurata con una pinza termoelettrica di ferro costantana immersa nel catalizzatore e collegata con un galvanometro pirometrico.

TABELLA III.

temperatura	NH_3 in gr. p. litro d'aria	O_2 in eccesso % cm^3
200	0,1470	21,05
810	0,1625	20,25
405	0,1755	18,70
480	0,1505	11,25
525	0,1590	7,55
650	0,1815	3,35

I risultati concordano con quelli riportati nelle tabelle I e II.

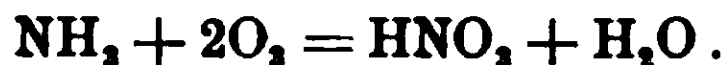
Anche in questo caso ad alta temperatura ho potuto constatare una scomposizione contemporanea dell'ammoniaca, così pure inviando ossigeno in luogo d'aria la reazione è assai violenta.

Ho cercato di raccogliere ed analizzare i prodotti della reazione; essi si assorbono con grandissima difficoltà, così che io ritengo che nella pratica applicazione del processo l'impianto di condensazione costituisca quasi la preoccupazione maggiore dell'industriale che voglia sfruttare questa reazione. Nel brevetto Ostwald si dice infatti che l'impianto di condensazione « è una parte importante nel processo » e che « una assai larga superficie di condensazione è necessaria per evitare perdite ».

In questo brevetto si considera come prodotto definitivo l'acido

[1] Brev. francese Bayer et C.ie 335129 (27-8-903 cfr. Chem. Zeit, 1904, I. 531.

nitrico, anche perciò occorre tener presente che soltanto una piccolissima parte dell'ammoniaca si ossida secondo la reazione:

$$NH_3 + 2O_2 = HNO_3 + H_2O.$$

Facendo passare i prodotti della combustiono in « Peligot » contenenti una soluzione $^N/_{10}$ di permanganato potassico acida per acido solforico e dosando poi la quantità di anidride nitrosa formatasi ho potuto constatare che fino al 60 % dell'ossigeno che andava consumato serviva ad ossidare direttamente l'ammoniaca nelle forme inferiori di ossidazione dell'azoto.

A questo inconveniente si può ovviare con un eccesso di ossigeno (aria) però in tal caso si ha anche una maggiore diluizione nei gas e quindi si aumentano le difficoltà nella loro condensazione.

Concludendo, io ritengo che il processo catalitico meriti ancora ben maggiori studi per poter essere consigliato all'industria con sicurezza, ed io mi propongo di continuare appunto gli studi anche con altri catalizzatori, studiando anche la loro durata e, poichè nel corso di queste esperienze preliminari ho notato che l'influenza della pressione non deve essere trascurata, ne voglio constatare l'effetto sia sulla resa come sulla natura dei prodotti che si originano nella reazione.

Laboratorio di Chimica docimastica e tecnologica della Scuola d'applicazione per gli ingegneri — R. Università di Padova, aprile 1911.

Ossidazione dei sali cromici per mezzo dell'ossido di argento.

Nota I di D. MENEGHINI.

(Giunta il 6 ottobre 1911).

La trasformazione dei sali del sesquiossido di cromo a sali dell'acido cromico avviene con facilità per mezzo di molte sostanze fortemente ossidanti. Il cromo, che funziona come elemento basico quando è bivalente, conserva pure questo suo carattere prevalentemente basico quando esso è trivalente verso gli acidi forti, mentre invece verso le basi forti mostra proprietà acide,

Per tale comportamento l'ossido di cromo in solazione alcalina addiziona facilmente ossigeno per trasformarsi nelle combinazioni del triossido di cromo, nelle quali questo elemento è esavalente ed assume carattere prettamente metalloidico.

Agiscono com: ossidanti gli alogeni: cloro e bromo, gli ipocloriti, il perossido di piombo, il biossido di manganese, l'acqua ossigenata, l'ozono, il persolfato ammonico, ecc. Alcune di queste sostanze agiscono in modo qnantitativo ed il loro uso venne perciò proposto nell'analisi dei sali cromici.

Ho potuto constatare che in ambiente alcalino si ottiene questa trasformazione anche per mezzo dell'ossido d'argento.

Già il Rose, nel suo trattato di chimica analitica [1] aveva osservato che varii ossidi metallici in presenza di Ag_2O « subiscono una modificazione; sopratutto quelli che hanno una tendenza a passare al gra'o superiore di ossidazione. Essi riducono l'ossido d'argento allo stato di sottossido: questi sono il protossido di ferro, il protossido di manganese, l'ossido di cobalto ».

Nei maggiori trattati di chimica inorganica [2] — citando i lavori del Rose [3] — è compreso a torto anche il cromo fra gli elementi che precipitano i loro idrati per mezzo dell'ossido d'argento con formazione del sottosido nero Ag_4O.

Quest'azione ossidante era completamente sfuggita negli studi sulle proprietà dell'ossido d'argento, nè quindi si era potuto pensare ad una sua applicazione nell'analisi sistematica qualitativa ed in quella ponderale.

Facendo bollire dell'idrato cromico in presenza di Ag_2O e idrato sodico o potassico si ha formazione del cromato alcalino. La reazione riesce anche più evidente precipitando con idrato alcalino un sale cromico in presenza di un sale d'argento; si ottiene direttamente il sottossido nero ed il liquido sovrastante al precipitato assume la colorazione gialla degli CrO_4''.

Questa reazione che avviene anche a temperatura ordinaria può servire assai bene nell'analisi sistematica qualitativa per il ri-

(1) I vol., pag. 168 e seg. — Paris, 1859.

(2) Per es., Gmelin Kraut Friedheim. Handb. d. anorg. chem., vol. V, 2. pagine 38 e seg.

(3) Rose. J. B. 1857, 252. *Traité complet de chimie analytique* — Paris 1859, pag. 168.

conoscimento del cromo nel terzo gruppo, evitando in tal modo la fusione del precipitato degl'idrati di ferro, cromo ed alluminio sulla lamina di platino con nitro e carbonato sodico.

Dopo la separazione del secondo gruppo e precipitazione degli idrati con ammoniaca e cloruro ammonico, si scioglie una piccola porzione del precipitato con un po' di acido nitrico, si aggiunge qualche goccia d'una soluzione di nitrato d'agento e si neutralizza con leggero eccesso di idrato alcalino. Si ottiene così un precipitato nero di Ag_4O che si raccoglie rapidamente al fondo, ed il liquido sovrastante è colorato in giallo pel cromato sodico e potassico formatosi, mentre invece il ferro rimane precipitato allo stato di idrato ferrico, come già era stato osservato dal Rose (op. cit.).

A maggiore conferma della reazione, dopo filtrazione del precipitato, si acidifica con acido acetico e con qualche goccia di nitrato d'argento si ottiene il precipitato rosso-bruno di cromato di argento.

Questa reazione può servire anche assai bene per l' analisi quantitativa dei sali cromici.

Per assicurarmi che l'ossidazione avviene in modo veramente quantitativo ho cominciato col preparare una soluzione titolata di allume di cromo, nella quale ho determinato il contenuto in cromo, precipitando a varie riprese con ammoniaca l' idrato di cromo e pesando come ossido Cr_2O_3.

20 cm³ di soluzione contenevano in media gr. 0,0902 di Cr_2O_3, cioè 1 cm³ corrispondeva a gr. 0,003088 di Cr.

Feci avvenire l' ossidazione aggiungendo a 20 cm³ della soluzione di allume di cromo un leggero eccesso di idrato potassico e versandovi poi un po' di ossido d'argento preparato e lavato a parte per precipitazione con potassa di una soluzione di nitrato di argento.

Dopo aver portato il tutto all' ebollizione, mantenendo il riscaldamento per varii minuti, lasciavo raffreddare e dopo filtrazione ed acidificazione con acido cloridrico (filtrando eventualmente il cloruro d'argento formatosi pel passaggio attraverso al filtro di un po' di Ag_2O colloidale) determinavo il cromo, riducendo di nuovo con alcool, precipitando con ammoniaca e pesando come sesquiossido.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

	I	II	III	IV
Cr_2O_3 calc.	0,0902	0,0002	0,0902	0,0902
» pes.	0,0903	0.0901	0,0900	0.0902
Differenza	0,0001 +	— 0,0001	— 0,0002	— 0,0000

Operando in tal modo — pel quale riesce un po' difficile constatare la fine della reazione — si deve pure cercare di evitare un eccesso di idrato alcalino, il quale conduce a perdite che possono essere anche rilevanti.

Si ottengono risultati molto più soddisfacenti precipitando direttamente l'ossido d'argento in seno alle soluzioni del sale cromico, preferibimente esente da cloruri in modo da evitare la precipitazione del cloruro d'argento, che del resto, non influisce per nulla nella reazione. In luogo di ricorrere alla successiva riduzione del cromato a sale di cromo e determinazione ponderale del cromo come sesquiossido si può usare uno dei comuni metodi volumetrici. Io scelsi per la rapidità dell'esecuzione quello iodometrico il quale dà ottimi risultati, qualora si operi sempre nelle stesse condizioni.

Alla soluzione di allume cromico, sopra indicata, aggiungevo per 10 cm³, 5 cm³ di una soluzione si 10 % di nitrato d'argento, indi 8 a 10 cm³ di una soluzione al 10 % di soda o potassa caustica.

Dopo la filtrazione per separare il precipitato di Ag_4O acidificavo il liquido con acido cloridrico, indi aggiungevo 1 a 2 gr. di joduro potassico e 10 a 15 cm³ di acido cloridrico 1 : 5, cercando di operare sempre su uno stesso volume di soluzione, Dopo avere lasciato a sè per qualche tempo, diluivo a 500 centimetri cubi circa e titolavo la quantità di jodio messa in libertà con una soluzione titolata di iposolfito sodico. Questa soluzione era così fatta da corrispondere per 10 cm_3 a gr. 0,017635 di cromo.

	I	II	III
		Cr calcolato gr. 0.030880	
$Na_2S_2O_3$ cm³	17,52	17,51	17,50
Cr corrisp. gr.	0,030897	0,030873	0,030872
Differenza	+ 0,000017	— 0,000001	— 0,000008

Queste determinazioni vennero fatte portando il liquido, dopo l'aggiunta dell'alcali, all'ebollizione.

La reazione avviene però anche a temperatura ordinaria, come lo dimostrano le altre analisi seguenti:

Tempo di contatto dopo l'aggiunta dell'alcali:	I 2h,30'	II 1h,—	III 0h,30'	IV 0h,5'
$Na_2S_2O_3$ cm³	17,49	17,52	17,51	17,50
Cr corrisp.	gr. 0,030834	0,030897	0,030879	0,030872
Diffenza	—0,000048	+0,000017	0,000001	0,000008

Questa ossidazione dei sali cromici per mezzo dell'ossido d'argento, sfuggita finora, a quanto sembra, all'attenzione dei chimici, può essere utilizzata dunque con vantaggio oltre che nell' analisi qualitativa in quella quantitativa. ed il metodo proposto presenta un grande vantaggio su quello di Jannasch e v. Cloedt [1] di ossidare con l'acqua ossigenata, poichè non è necessario scacciare con l'ebollizione l'ossigeno in eccesso.

La presenza di sali di ferro non perturba per nulla la reazione, così che questa può essere applicata con vantaggio per la separazione del cromo dal ferro, ed io sto tutt'ora cercando le migliori cndizioni per la separazione quantitativa anche dal manganese e dall'alluminio,

Padova — Laboratorio di Chimica Docimastica e Tecnologica dello R. Scuola d'Applicazione per gl' Ingegneri — Giugno 1911.

Sopra i sali doppi dell' idrazina.
Nota di A. FERRATINI.

(Giunta il 29 settembre 1911).

Curtius e Schorder [2] studiarono i sali doppi dell'idrazina del tipo $R''SO_4 . (N_2H_5)_2SO_4$ e dei tipi $RCl_2 . N_2H_5Cl$ e $RCl_2 . 2N_2H_5Cl$.

Prima ancora di Curtius, Thiele [3] aveva descritto un composto che ha la formola $PtCl_4 . N_2H_5Cl$. Angelo Levi e Henry Ar-

[1] Zeit. f. anorg. chem., 10, 398, 1895.
[2] Journal für praktische Chemie *50*, 311.
[3] Liebig's Annalen der Chemie *270*, 33.

nott (1) descrissero poi il composto $N_2H_4 . H_2Pt(CN)_4 . 3H_2O$, e Rimini (2) il doppio seleniato $CuSeO_4 . (N_2H_5)_2SeO_4$.

Di nuovi sali doppi di rame e di idrazina pubblicati da me, fa menzione l'Abegg (3), e degli stessi sali doppi è oggetto uno studio cristallografico pubblicato da Ranfaldi (4). A dir il vero i sali doppi di rame e di idrazina citati da Abegg e in parte studiati cristallograficamente da Ranfaldi, furono pubblicati in parte sino dal 1904 come tesi di Laurea del mio allievo D. Antonino Laganà (5), ed assieme ad altri molti sali doppi furono in seguito oggetto di memorie pubblicate nella Reale Accademia Peloritana (6).

Il disastro del 28 dicembre 1908 travolse col suo cataclisma il Laboratorio da me diretto, colla mia biblioteca personale. i miei manoscritti, ed i miei appunti di lavoro, oltre ad un ricco materiale d'esperienze. L'incendio che seguì impedì qualunque ricupero. Benchè le gravi cure della numerosa famiglia, e le condizioni speciali a me create dal disastro assorbissero ogni mio pensiero, pur trovai modo di raccogliere qualche appunto e qualche dato per pubblicare nel 1909 una quarta nota (7), che fu l'ultimo lavoro pubblicato dall' istituto Tecnico di Messina, e la commemorazione ad un tempo dei sedici colleghi perduti.

Nel frattempo Hartwig Franzen e Meyer sino dal 1906 pubblicavano una nota in cui descrivevano alcuni idrazinati (8). Anche questi tipi di composti, vennero descritti per i primi da Curtius e Schroder (9) e poi da Hofmann e Mahrburg (10) ed anche da me come prodotti secondari di ricerche nei miei lavori, ma chi ne de-

(1) J. Ch. Soc. London *89* (125-28).
(2) Gazz. Chim. Ital. *37*, I, 261.
(3) Handbuch der anorg. Chemie, vol. III, 236 (Anno 1907).
(4) Accademia dei Lincei. Vol. 15, 2.o sem. pag. 95 (Anno 1906).
(5) Tesi di Laurea in chimica di Laganà Antonino. R. Università di Messina, 1904.
(6) Sopra i sali doppi di idrazina. Nota I, nota II e nota III. Atti della Reale Accademia Peloritana, voi. XXII pag. 95, vol. XXII pag. 111, vol. XXIII fasc. I; nota IV « Sopra nuovi sali doppi dell' idrazina ». Tip. Gamberini e Parmeggiani, Bologna, anno 1909.
(7) Sopra nuovi sali doppi dell'idrazina. Nota IV citata.
(8) Berichte deut. Chem. Gesell. *39*, 3377.
(9) Journal für praktische Chemie *50*, 311.
(10) Liebig's Annalen *305*, 101. Berichte der deut. Chem. Gesell. *30*, II 2019.

scrisse il maggior numero furono appunto Hartwig Franzen e O. Meyer (1) in un bel lavoro sopra gli idrazinati di alcuni metalli.

Questa pubblicazione benchè mi interessasse molto da vicino, non toccava in modo alcuno i veri sali doppi dei sali di idrazina coi sali metallici, oggetto unico delle mie ricerche. E per le condizioni mie particolari, e per l'impossibilità materiale di raccogliere i miei scritti, ed i miei appunti non diedi maggiore pubblicità alle mie ricerche.

Ma in un secondo lavoro di recente pubblicato Hartwig Franzen e Hubert Lucking (2) descrissero oltre molti nuovi idrazinati, diversi sali doppi tra cui alcuni già da me pubblicati da molti anni nei pregevoli Atti della Reale Accademia Peloritana (3). Siccome degli Atti dell'Accademia la maggior parte andò dispersa dopo il disastro di Messina, così mi trovo obbligato a raccogliere in una nota unica i risultati delle esperienze da me eseguite a Messina ed altrove.

*
* *

Le norme analitiche seguite nell'andamento del lavoro sono quelle indicate dai trattati del Fresenius e del Treadwell. Merita solo speciale attenzione il metodo adottato per dosare l'azoto idrazinico.

Tra i metodi indicati da Petersen (4), Hofmann e Küspert (5), Stollè (6), Ebler (7), Rimini (8) per dosare l'azoto sotto forma di idrazina, è sovra ogni altro ottimo il metodo di Rimini da me sino dal 1904 applicato largamente per determinare l'azoto idrazinico, calcolandolo sempre ed esclusivamente dalla quantità di gas azoto raccolto misurato e corretto, come fu indicato da Rimini (9), e da

(1) Zeitschrift für Anorg. Chemie *60*, 311 (Anno 1908).

(2) Zeitschrift für Anorg. Chemie *70*, 145 (Anno 1911).

(3) Loco citato.

(4) Zeitschrift füa anorg. Chemie *5*, (1894). Medri, Gazz. chim. it. *36*, I, 373 (1906).

(5) Ber. d. chem. Ges. *31*, 64 (Anno 1898).

(6) Journal für prakt. Chem. N. F. *66*, 822 (Anno 1902); vedasi anche Rupp. id. *67*, 140 (Anno 1903).

(7) E. Ebler. Habilitationsschrift. Heidelberg 1905. Pag. 41-50.

(8) Gazzetta chimica italiana *29*, I, 265 (Anno 1899). Atti della Reale Accademia dei Lincei [5], *16* II, 320.

(9) Gazzetta chimica italiana *34*, I, 224. Atti della Reale Accademia Lincei Roma [5], *12*, 886. (Anno 1904).

Ferratini e Laganà [1]. Non bisogna del resto dimenticare che Purgotti [2] sino dal 1896 rilevava l'uso importantissimo del solfato ed idrato di idrazina per ricavarne metodi di determinazioni gazometriche e volnmetriche. Siccome adoperando solfato ed idrato di idrazina non si svolge azoto neppur per azione del calore, così tutto l'azoto che si svolge a causa dell'azione di un ossidante, non dipende che dall'ossidazione dell' idrazina.

Le esperienze chiarissime pubblicate in proposito da Purgotti, aggiunte a quelle del Rimini, ed anche alle mie che dosavo sempre ed esclusivamente l'azoto idrazinico per via volumetrica, avevano così chiarita la questione, che fu diminuita notevolmente l'importanza dei lavori di Ebler che nel 1905 pubblicava i metodi gazometrici per determinare il rame ed il mercurio a mezzo dei sali di idrazina, o viceversa.

Descrivo quindi l'apparecchio semplicissimo da me costantemente adoperato per determinare l'azoto idrazinico.

Un palloncino a largo collo di circa 150 cmc. di capacità portava un tappo di gomma a due fori, entro cui passavano un piccolo imbuto a chiavetta ed un tubo a svolgimento. Dentro al palloncino si pone da gr. 0,1 a gr. 0,2 di sostanza da analizzare, avendo cura di farla sciogliere in acqua bollita. Nei pochi casi in cui la soluzione non ha luogo, si facilita con aggiunta di poche goccie di acido solforico diluito.

Chiudevo quindi il palloncino con il tappo di gomma che porta l'imbuto a robinetto (il cui tubo inferiore è stato riempito di acqua bollita) e il tubo a sviluppo che pesca sotto il mercurio della lunghezza di circa 80 centimetri. Accertatomi dopo ebollizione, che l'aria era completamente eliminata, lasciavo raffreddare alquanto, e per mezzo dell'imbuto a robinetto aggiungevo una soluzione bollente di jodato potassico. Riscaldavo ancora per scacciare il gas azoto sviluppatosi raccogliendolo o nell'azotometro di Schiff, o meglio ancora, per evitare facili rotture, entro campanella graduata a $^1/_{10}$ di cmc.

È vero che così adoperando passa alquanto jodio libero nel mercurio su cui si opera; ma devesi notare che si adopera in media

(1) Laganà. Tesi di Laurea in chimica, Messina 1904. Ferratini e Laganà Atti Reale Accad. Peloritana, loco citato.

(2) Gazz. chim. it. *26* II, 559.

gr. 0,1 di sostanza per ogni singola operazione, e siccome in detto peso l'idrazina si trova solo per una piccola cifra, è in realtà molto lieve la quantità di jodio che passa sul mercurio.

D'altra parte nel più dei casi, è possibile evitar questo con aggiunta di una soluzione alcalina che trattiene lo iodio; in tal caso si può raccogliere bene il gas che si svolge nell'azotometro Schiff, adoperando un tubo adduttore del gas a sezione piccolissima. Il tubo ordinario a sezione maggi re è necessario per lasciar passare le particelle di iodio libero, e produce urti così violenti quando è raggiunto il vuoto da porre in serio pericolo l'azotometro di Schiff, che può esser sostituito, come già si disse, da una campanella a $^{1}/_{10}$ di cmc.

Per dimostrar del resto quanto sia esatto operando in questo modo l'elegante metodo di Rimini, volli sino dal 1904 determinare l'azoto idrazinico in tutti i sali doppi di Curtius e Schroder che hanno la formola generale $R''SO_4 . (N_2H_5)_2SO_4$, ed in cui R'' è rappresentato dai diversi metalli Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Zn, Cd.

In detti composti il Curtius aveva determinato l'azoto seguendo il metodo di Dumas. Io e Laganà [1] dimostrammo allora che le cifre ottenute come valore dell'azoto idrazinico superavano in esattezza quelle di Curtius e Schroder.

Per esser breve diró:

				N p. % trov.	N p. % calc.
Che per il	composto	$CuSO_4 . (N_2H_5)_2SO_4$	si ebbe	17,32	17,44
»	»	Co		17,67	17,69
»	»	Ni		17,70	17,71
»	»	Fe		17,76	17,86
»	»	Cd		15,21	15,16
»	»	Zn		17,45	17,34
»	»	Mn		17 92	17,98

***

Solfato doppio di mercurio e di idrazina — Questo sale doppio fu già studiato da me col mio allievo D. Laganà sino dal 1904, operando nel modo indicato. Ad una soluzione concentrata e calda di solfato di idrazina, e molto acida per aggiunta di acido solfo-

[1] Laganà. Tesi di laurea citata.

rioo. si addiziona alquanto ossido giallo di mercurio preparato di recente.

Si lascia a sè per qualche tempo mantenendo il tutto caldo, e si dibatte. Si decanta il liquido soprastante caldo, da ciò che rimane indisciolto al fondo del recipiente, e si aggiunge a poco a poco, una poltiglia densa di ossido giallo di mercurio stemperato in acqua calda; subito comincia a depositarsi un precipitato bianco pesante che si porta al fondo del bicchiere in cui si opera. Se l'ossido di mercurio non tende a scomparire subito, si addiziona una nuova quantità di soluzione bollente di solfato di idrazina. Si lava più volte il precipitato bianco pesante per decantazione con acqua calda, e poi si filtra alla pompa, avendo cura di non insistere troppo in lavaggi, che spesso determinano un principio di decomposizione negli strati superiori della sostanza.

Il composto ottenuto è bianco, amorfo, insolubile nell'acqua, solubile nell'acqua acidulata con acido cloridrico. Riscaldato a 100° non subisce perdita in peso.

Le sue analisi corrispondono con il calcolato per la formola $3HgSO_4 . (N_2H_5)_2SO_4 . 2N_2H_4$, e nella letteratura chimica troviamo descritti i composti $3HgSO_4 . K_2SO_4 . 2H_2O$ e $3HgSO_4 . (NH_4)_2 SO_4 . 2H_2O$, che presentano col mio composto qualche analogia di costituzione.

Mi riservo, occorrendo, di ritornare sulla formola data, poichè potrebbe la costituzione intima del prodotto esser diversa nel caso di formazione di ioni complessi.

Calcolato °/₀ secondo la formula		Trovato °/₀	
$3HgSO_4 . (N_2H_5)_2SO_4 . 2N_2H_4$		1 det.	2 det.
S	11,49	11,33	11,41
N	10,06	10,25	10,12
Hg	53,86	53,85	53,73

* * *

Sali doppi dei cloruri rameoso o rameico con il cloridrato di idrazina [1]. — Nella letteratura chimica trovansi descritti dei composti che il cloruro rameoso forma col cloruro di ammonio, credetti quindi opportuno di sperimentare anche l'azione del clo–

[1] Ferratini e Laganà - Loco citato.

ridrato di idrazina sul cloruro rameoso. Dopo diversi tentativi operai nel seguente modo:

Grammi quattro di cloruro rameoso preparato di recente, furono posti a reagire entro bevutina con una soluzione satura a freddo di gr. 5 di cloridrato di idrazina. Il liquido si colora alquanto. Si riscalda, si dibatte sino a soluzione completa del cloruro rameoso. Si filtra. Dal liquido filtrato acido si depositano cristallini sottili lucenti esagonali, che spesso è bene ridisciogliere nel liquido acido per farli cristallizzare di nuovo.

Cocorre operare con grandi cautele, con molta rapidità, e lavare il precipitato racoolto su filtro con etere anidro per farlo seccare rapidamente nel vuoto e al buio.

Il prodotto così ottenuto imbrunisce rapidamente, fonde a 170° 172° e quando risulta realmente solo di tavolette lucenti, argentine, sottilissime, d'aspetto esagonale, ed è stato possibile essiccarlo senza che si alteri, dà analisi che concordano con il calcolato richiesto dalla formola $3 CuCl . N_2H_5Cl$.

	Calcolato per % secondo la formola $3 CuCl . N_2H_5Cl$	Trovato per % I	II
N	7,67	7,42	7,57
Cl	38,77	38,74	38,76
Cu	52,17	52,03 (1)	51,87

Nel più dei casi però, anzichè il composto or descritto

$$3 CuCl . N_2H_5Cl$$

si forma il prodotto $CuCl . N_2H_5Cl$, il quale si separa sotto forma di tavolette spesso raggruppate a stella, di color bianco non argentino che fondono a 129°-130°; si conservano bene in seno al liquido acido in cui sono prodotte, ma sono facili ad alterarsi all'aria.

Benchè con molta difficoltà, si riuscì più volte a separare il prodotto, le cui analisi concordano colla formula $CuCl . N_2H_5Cl$.

	Calcolato per % secondo la formola $CuCl . N_2H_5Cl$	Trovato per % 1 prep.	2 prep.
N	16,75	16,63	16,73
Cu	37,94	87,18	37,54
Cl	42,29	42,25 (2)	

(1) Allo scopo di evitare qualsiasi azione riducente dell'idrazina, la sostanza da analizzare veniva prima calcinata, quindi disciolta in liquido acido e sottoposta in seguito alle comuni norme di analisi.

(2) Per aver cifre esatte occorre eseguire la determinazione del cloro entro tubo chiuso.

È chiaro comprendere che il deporsi dell'una o dell'altra forma è dato da circostanze che non si possono a parole precisare nettamente; nel più dei casi le due forme si depositano contemporaneamente, come lo provano le molte analisi compiute, e che dimostrano che il prodotto $CuCl . N_2H_5Cl$ è inquinato da quantità più o meno grandi del composto $3CuCl . N_2H_5Cl$.

In generale osservai che il sale doppio $3CuCl . N_2H_5Cl$ tende a depositarsi per il primo da soluzioni lasciate tranquille; basta però agitare o decantare il liquido ancor tiepido, perchè si depositi nel più dei casi l'altro prodotto.

E' inutile il dire che in mezzo a tanta instabilità di prodotti, fu grande il numero di tentativi eseguiti per aver forme cristalline nettamente distinte, e composti di composizione sicura; tale difficoltà veniva aumentata dai prodotti alterabili in grado variabile dal molto al poco, a seconda del loro grado di purezza, e delle condizioni sia pur per poco diverse delle esperienze.

In generale tutti questi prodotti ottenuti sono bianchi, cristallini, si conservano bene in seno ai liquidi acidi in cui furono preparati. Si alterano all'aria con maggiore o minore rapidità, secondo il grado di purezza; dapprima inverdiscono leggermente, e poi passano via via sino al color bruno, pur mantenendo sempre l'aspetto cristallino. Sono alterati pressochè da tutti i solventi, meno di ogni altro però dall'etere anidro, che rende buoni servigi per lavarli, e farli asciugare nel vuoto con rapidità.

Di composti simili a quelli descritti, e rappresentanti combinazioni del cloruro ammonico col cloruro rameoso, si può ricordare il prodotto $3CuCl . 4NH_4Cl$ descritto da Ritthausen [1]: anche i cristalli trasparenti di questo composto abbrunano all'aria facilmente.

*
* *

Dalle acque madri acidissime da cui furono separati i composti di cui or si tenne parola, fatte evaporare nel vuoto o a blandissimo calore per un terzo del loro volume, e lasciate all'aria per più giorni, si depone un composto azzurro in bellissimi prismi aggruppati in massa a ciuffi, mentre le acque madri si decolorano

(1) Journal für prakt. Chemie. 59,369.

sino a colore verde giallastro chiaro. Dalle acque madri provenienti da gr. 8 di cloruro rameoso che ha reagito con gr. 10 di cloridrato di idrazina, si ottiene gr. 2.5 di questo prodotto azzurro, che si toglie dal liquido, si asciuga cristallino per cristallino tra carta bibula e si secca all'aria sino a peso costante. Le analisi condussero al calcolato per la formula $CuCl_2 . 2N_2H_5Cl . 2H_2O$.

	Calcolato per °/₀ secondo la formola $CuCl_2 . 2N_2H_5Cl . 2H_2O$	Trovato per °/₀ 1 det.	2 det.
N	18,23	17,91	17,89
Cl	46,08	45,84	46,05
Cu	20,67	20.69	20,96

L'acqua di cristallizzazione non fu determinata in modo diretto, poichè la sostanza si decompone in modo lento per riscaldamento.

Il composto azzurro sopra indicato cristallizza sul sistema trimetrico, fonde a 87-88°, e non ha solvente appropriato per mezzo del quale possa purificarsi. E' decomposto a caldo dall'alcool. L'etere solforico lo altera già a freddo con sviluppo di gas azoto, mentre si separa un composto bianco cristallino. E' decomposto dall'acqua.

Il composto azzurro ben asciutto si conserva abbastanza bene per alcuni giorni, ma lasciandolo esposto all'aria cambia lentamente colore, e finisce dopo molto tempo per assumere un colore bruno-cioccolatto

Nella letteratura chimica trovansi descritti prodotti studiati da Mitscherlich ([1]) e Graham ([2]) che rispondono alla formola analoga $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$ Rudorff ([3]) descrive il composto

$$CuCl_2 . 2NH_4Cl . 4H_2O$$

e Cap e Henry ([4]) studiarono il prodotto $CuCl_2 . 2NH_4Cl . H_2O$.

Questo composto interessante da me descritto sino dal 1904 ([5]) e studiato cristallograficamente da Ranfaldi nel 1906 ([6]) fu di recente ottenuto anche da Hartwig Franzen e Hubert Lucking ([7]) nei

([1]) Journal f. praktische Chemie *19*. 499 (Anno 1840).
([2]) Liebig's Annalen *29*, 32 (Anno 1839).
([3]) Poggendorff's Annalen *116* (Anno 1862).
([4]) Jahrb. f. Pharm. *23*, 617 (Anno 1851).
([5]) Luoghi citati. (Anni 1904-1906).
([6]) Reale Acc. Lincei Voi. XV. 2 sem. pag. 95.
([7]) Zeitschrift f. Anorg. Chem. *70*, 145 (Anno 1911).

loro importanti studii sopra gli idrazinati. Detti autori confermarono la mia formola.

***

Se invece di separare il prodotto azzurro, lo lasciamo entro le proprie acque madri, non cessa l'interessante metamorfosi dei sali doppi di cloruro di rame e di idrazina. Comincia dopo qualche tempo un lento e regolare sviluppo di gas azoto; il composto azzurro dopo parecchi giorni comincia a macchiarsi di verde, ed infine a trasformarsi in un bel composto verde con cristalli ben formati, e talora ben sviluppati. Operando nelle migliori condizioni da un gr. di sostanza azzurra si può ricavare gr. 0,600 di sostanza verde.

Per avere buoni risultati analitici bisogna fare una preparazione piuttosto in grande, e quando la trasformazione dei cristalli azzurri in verde è ben avviata, occorre separare con una pinzetta i cristalli verdi lucenti e ben formati; è bene agire così poichè la trasformazione completa è molto lenta, ed il composto analogo a lungo andare si discioglie in gran parte in seno alle proprie acque madri molto acide. Anche la sostanza verde cristallizza nel sistema trimetrico, e fu studiata cristallograficamente da Ranfaldi [1].

Il prodotto per l'analisi fu seccato sotto larga campana contenente un vasetto di cloruro di calcio.

	Calcolato per % secondo la formola $CuCl_2 . N_2H_5Cl . {}^1/_2H_2O$	Trovato per % 1. det.	Trovato per % 2. det.
N	13,24	13,03	13,05
Cl	50,14	50,19	50,53
Cu	29,98	30,20	30,38

Anche in questo caso non fu possibile la determinazione diretta dell'acqua di cristallizzazione.

Il sale doppio verde fonde a 149°-150°, non ha solvente appropriato, ma l'acqua in soluzione concentrata, l'alcool l'etere ed altri solventi l'alterano più o meno rapidamente. Lasciato all'aria è alquanto igroscopico.

[1] Loco citato.

Nella letteratura chimica trovasi descritto da Hautz [1] il composto $CuCl_2 . NH_4Cl . 2H_2O$. che si presenta in cristalli bleu verdi, e che ha grande analogia col composto ottenuto.

***

I sali doppi or descritti di cloruro rameico e di cloridrato di idrazina, possono ancora essere ottenuti per azione del cloridrato di idrazina sul cloruro rameico.

Se si fa agire a freddo una soluzione di gr. otto di cloridrato di idrazina in trenta cmc. di acqua, sopra una soluzione di gr. sei di cloruro rameico anidro in 20 cmc. di acqua, (una molecola di cloruro rameico per due molecole di cloridrato di idrazina) il liquido imbrunisce con lento svolgimento di bollicine gazzose, e lascia deporre circa sei grammi di composto azzurro identico a quello precedentemente descritto ma con cristallizzazione meno netta. Talora il composto si separa dopo poco tempo, talora dopo ventiquattro ore e più, e qualche volta ancora giova evaporare alquanto il liquido alla più bassa temperatura possibile; specie in questo ultimo caso non è difficile osservare la separazione di un prodotto di color bruno, che poi si discioglie, per dar luogo alla nota forma di colore azzurro.

L'identità dei composti azzurri ottenuti nei due modi, fu dimostrata sia dall'identità della forma cristallina, sia da determinazioni analitiche.

Cu trovato %, 20,80; Cl trovato per % 46 32.
invece di 20,67 per il rame, e 46,06 per il cloro, come da calcoli sopra riportati.

E' inutile dire che questo prodotto lasciato in seno alle acque madri tramutasi lentamente nel sale di color verde.

Se invece di far agire tra loro a freddo il cloruro rameico ed il cloridrato di idrazina, si opera scaldaudo sul b. m. si ha abbondante sviluppo di gas azoto con riduzione del sale rameico a rameoso. Concentrando lentamente il liquido, si separano piccole quantità di un composto in cristallini lucenti argentini a laminette esagonali sottilissime alterabili all'aria la cui analisi concorda sensi-

[1] Liebig's Annalen 280 (Anno 1848).

bilmente con quella del prodotto già descritto $3CuCl . N_2H_5Cl$ [1]. Dal liquido filtrato ancor tiepido, si separa dopo poco tempo un composto bianco cristallino a forma di stelle e barbe di penna, del tutto simile, come lo provò sufficientemente anche una determinazione di azoto, al prodotto che più di frequente si ottiene facendo reagire il cloruro rameoso sul cloridrato di idrazina, e la cui composizione corrisponde a quella richiesta dalla formola $CuCl . N_2H_5Cl$.

Questo composto lasciato in seno al liquido acido finisce per disciogliersi, e scaldando lievemente, e poi abbandonando il tutto a sè, si depone un composto in cristallini neri lucenti foggiati ad aghetti raggruppati a ciuffi; questo prodotto si conserva bene in seno al liquido acido, ma non si riuscì a separarlo per farne l'analisi causa la grande alterabilità. A loro volta i cristalli scuri scompaiono in seno al liquido acido, trasformandosi nel noto prodotto azzurro $CuCl_2 . 2N_2H_5Cl . 2H_2O$, dal quale si passa al prodotto di color verde $CuCl_2 . N_2H_5Cl . {}^1/_2H_2O$.

*
* *

Anche il modo di comportarsi con l'acqua sia del composto azzurro che del verde, meritava una osservazione più diligente. Il composto azzurro fu addizionato di sei o sette volte il proprio peso d'acqua; se si riscalda prima il liquido imbrunisce, mentre si svolge molto gas azoto; poi a poco a poco il liquido assume color verde chiaro, e per raffreddamento lascia deporre un composto bianco cristallino, in proporzione di circa un terzo, rispetto alla quantità di sostanza adoperata.

Detto composto si conserva bene in seno al liquido acido in cui si è formato, ma si altera all'aria. Bisogna quindi raccoglierlo rapidamente su filtro alla pompa, lavarlo con etere anidro, e conservarlo nel vuoto ove abbruna.

Cu trovato per $^0/_0$: 37,49; N trovato per $^0/_0$: 16,56 invece di 37,94 per il rame e 16,75 per l'azoto secondo i calcoli altrove riportati per la formola $CuCl . N_2H_5Cl$.

Anche per il composto verde dovrebbesi ripetere quanto fu sopra detto per il prodotto azzurro, rispetto al comportamento a caldo con l'acqua. Il composto che si separa per raffreddamento

[1] N Trovato per $^0/_0$ 8,17, Cu trovato per $^0/_0$ 51,42 invece di 7,67 e 52,17 secondo calcoli a suo luogo riportati.

del liquido, è in squamette cristalline bianche lucenti, alterabili all'aria, che si raccolgono su piccolo filtro alla pompa, si lavano con etere anidro, e si seccano nel vuoto [1]. L'analisi dimostra che probabilmente si tratta di un miscuglio dei due prodotti già studiati $CuCl . N_2H_5Cl$ e $3CuCl . N_2H_5Cl$.

Le interessanti metamorfosi or studiate dei cloruri rameoso e rameico col cloridrato di idrazina possono riassumersi brevemente nel seguente quadretto:

$CuCl_2$ + cloridrato di idrazina a caldo, sviluppo di N,
riduzione a cloruro rameoso e passaggio ai prodotti

↓

$3CuCl . N_2H_5Cl$ e $CuCl . N_2H_5Cl$
che lasciati all'aria nelle acque madri si ossidano
e si trasformano successivamente:

↓

prodotto cristallino nero a ciuffi instabilissimo

↓

$CuCl_2 . 2N_2H_5Cl . 2H_2O$ (in cristalli azzurri)

↓

$CuCl_2 . N_2H_5Cl . {}^1/_2H_2O$ (in cristalli verdi)

↓

dal prodotto azzurro o verde per ebollizione con acqua
si fa ritorno a sali doppi del cloruro rameoso
con cloridrato di idrazina e specialmente al prodotto
$CuCl . N_2H_5Cl$.

***

Azione del cloridrato e bromidrato di idrazina sopra i bromuri rameoso e rameico — Avendo verificato che nella letteratura chimica sono noti composti del bromuro rameico o rameoso

[1] Il trovato in 100 parti fu di 12,06 per l'azoto, 40,30 per il cloro e 44,55 per il rame. Questi valori analitici si accosterebbero al calcolato per la formola $3CuCl . 2N_2H_5Cl$ (12,93 per l'azoto, 40,81 per il cloro e 43,93 per il rame). Ma una conclusione affermativa in proposito sarebbe del tutto ipotetica.

col bromidrato di ammonio e con l'ammoniaca (1) come da studii di De Koninck, Wells e Hurburt, Richards e Merigold, tentai l'azione su detti bromuri sia del cloridrato che del bromuro di idrazina.

Grammi cinque di bromuro rameoso furono dibattuti con soluzione concentrata e calda di cloridrato di idrazina, fino a soluzione completa in liquido debolmente colorato in giallastro. Col raffreddamento si separano dei prodotti cristallini di variabile composizione, e che occorre separare frazionatamente sino a che dal liquido lasciato in riposo non comincia a deporsi un composto cristallino in tavolette lucenti rettangolari iridescenti. Si lascia a se per qualche tempo, si filtra alla pompa, si asciuga fra carta bibula e si secca nel vuoto. Il prodotto così raccolto fonde a 130-132° a stato pastoso. Benchè anche nel vuoto abbruni notevolmente pur dà all'analisi cifre abbastanza concordanti con il calcolato $3CuBr . 2N_2H_5Cl$.

Lo stesso composto si ottenne ma con estrema difficoltà per azione del cloridrato di idrazina sul bromuro rameico. Le analisi riportate si riferiscono a sostanza secca nel vuoto e riguardano due preparazioni ottenute con l'uno o con l'altro metodo. Se si considera che il prodotto è alterabile all'aria, e che non si presta a purificazione, si possono ritenere come abbastanza soddisfacenti le analisi ottenute.

Calcolato per °/0 secondo la formola		Trovato per °/0	
$3CuBr . 2N_2H_5Cl$		1. prep.	2. prep.
N	9,89	10,15	9,81
Br	42,24	41,11 (2)	40,81
Cl	12,48	13,34	13,36
Cu	33,60	33,17	33,55

I composti analizzati, ribelli ad ogni purificazione, e facilmente inquinati da prodotti secondari della reazione, hanno l'aspetto di tavolette rettangolari lucenti, che abbrunano all'aria decomponendosi parzialmente; si conservano abbastanza nel vuoto secco, sono

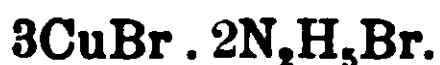
(1) Zeitschrift angew. Chemie Jahrgang 1888. Seite 507.
Zeitschrift f. anorg. Chemie *10*, 107; *17*, 245.

(2) Le determinazioni degli alogeni di tutti questi composti bromurati, ebbero sempre luogo in tubo chiuso.

insolubili nei solventi ordinari, solubili negli acidi diluiti caldi, attaccati con violenza da acido nitrico concentrato.

Si è già detto che il composto $3CuBr . 2N_2H_5Cl$, o per meglio dire quel prodotto la cui composizione si avvicina notevolmente a questa formola, si ottiene con estrema difficoltà per azione di cloridrato di idrazina su bromuro rameico. Più di frequente operando con soluzioni abbastanza concentrate, e quantità uguali in peso di bromuro rameico e di cloridrato di idrazina si ottiene un prodotto che fonde a stato pastoso verso i 144-146°. Facendolo ricristallizzare, dopo averlo ridisciolto scaldando dolcemente, dalle stesse acque madri in seno a cui si è formato si ottiene un prodotto che fonde a 145-147° a stato pastoso, e che si conserva abbastanza bene all'aria quando è secco [1].

Ridisciolto in acqua calda acidulata con acido bromidrico, diede per raffreddamento del liquido limpido un prodotto cristallizzato, il cui studio non fu compiuto causa le scarse quantità di materiale. Ma per aggiunta al liquido filtrato di scarse quantità di alcool a 95°, si depone a poco a poco un prodotto cristallino in sottili laminette lucenti che fondono a 160-162° a stato pastoso, e che in seguito a temperatura più elevata si decompongono rapidamente. Le analisi di questo composto che all'aria si conserva abbastanza bene quando è secco, conducono al calcolato per un sale doppio di bromuro rameoso e bromidrato di idrazina

$$3CuBr . 2N_2H_5Br.$$

Ciò fu confermato non solo dall'analisi, ma ancora per aver ottenuto direttamente questo stesso prodotto in maggior grado di purezza facendo sciogliere bromuro rameoso preparato di recente in soluzione di bromidrato di idrazina scaldata a 60°. Per raffreddamento del liquido limpido si deposita una discreta quantità di un composto cristallino in laminette sottili lucenti che rammolli-

[1] L'analisi condusse alla seguente comp. centesimale:
Cu = 30,66, N = 9,72, Br = 51,37, Cl = 6,54, e concorderebbe in modo sensibile con il calcolato per un sale doppio misto rispondente alla formola $3CuBr . N_2H_5Cl . N_2H_5Br$, la cui comp. centesimale è la seguente: Cu = 31,15, N = 9,17, Br = 52,23, Cl = 5,79. Non è improbabile che si tratti di un miscuglio dei due prodotti probabilmente isomorfi

$$3CuBr . 2N_2H_5Cl \text{ e } 3CuBr . 2N_2H_5Br.$$

scono a 160° e fondono a 165-166° in un liquido pastoso, che si decompone poi con esplosione a temperatura alquanto più elevata.

Calcolato per °/₀ secondo la formola $3CuBr.2N_2H_5Br$		Trovato per °/₀ 1. prep.	2. prep.
N	8,56	9,07	8,42
Cu	29,09	29,48	28,92
Br	60,80	60,82 [1]	61,09

***

Dalle acque madri da cui furono separati i composti

$3CuBr.2N_2H_5Cl$ e $3CuBr.2N_2H_5Br$,

non si riuscì ad ottenere sali doppi contenenti bromuro rameico.

Doppio sale di cianuro ramoso e di cianuro di idrazina — Molti furono i mezzi tentati per far reagire il cianuro ramoso sul cloridrato di idrazina. Finalmente si giunse a buon risultato operando come segue:

Si discioglie cianuro ramoso in soluzione di cianuro di potassio, adoperandone quanto basta per ottenere una soluzione completa. Si aggiunge a poco a poco con molta cautela cloridrato di idrazina in soluzione acquosa. Si forma un precipitato abbondante, ma che si ridiscioglie con facilità, mentre svolgesi acido cianidrico L'abilità della preparazione consiste nel saper cogliere il punto giusto in cui non bisogna più raggiungere sale di idrazina, affinchè non accada di raccogliere sul filtro cianuro ramoso quasi puro.

Il precipitato raccolto su filtro alla pompa, si lava rapidamente con acqua e poi con alcool assoluto, e si secca nel vuoto Ha l'aspetto di polvere leggermente granulosa che fonde a 172-173° con lenta decomposizione, è insolubile in acqua ed alcool, solubile nei liquidi acidi con sviluppo di acido cianidrico. È attaccato con violenza da acido nitrico. L'ammoniaca in eccesso precipita la soluzione acida preparata di recente, e non si avverte colorazione bleu nel liquido, che dopo prolungata esposizione all'aria.

[1] Tenendo conto della perdita in peso per riscaldamento in corrente di cloro si ha 59,99 per °/₀ di Br, e 0,50 per °/₀ di Cl. Questo composto contiene quindi piccole porzioni di prodotti clorurati, che rendono ragione dei valori alquanto elevati di azoto o di rame.

Si cercò di purificare il prodotto sciogliendolo in poca soluzione di cianuro di potassio, e riprecipitandolo con alcool, ma non si riuscì nell'intento.

È notevole che la soluzione di questo prodotto mediante cianuro potassico, per aggiunta di ammoniaca si mostra dapprima incolore. poi a poco a poco si colora in bleu, mentre si avverte lento svolgimento di azoto e deposito di un composto cristallino che non contiene idrazina.

L'analisi della sostanza seccata in acido solforico, condusse al calcolato per un sale doppio di cianuro ramoso e cianidrato di idrazina.

Per la determinazione del rame la sostanza fu sottoposta a precedente lieve calcinazione.

L'azoto fu determinato sia col metodo dell' jodato, per calcolare la quantità di azoto idrazinico, che con il metodo ordinario per determinare l'azoto totale.

Calcolato per °/o secondo la formola $2Cu(CN).N_2H_5(CN)$		Trovato in 100 parti I	II
Cu	53,26	53,85	53,88
N (idrazinico)	11,77	11,81	11,85
N (totale)	29,44	29,24	29,01

Nella letteratura chimica sono noti composti analoghi a quelli ora da me descritti del tipo $R.Cu_2(CN)_3$ quali $KCu_2(CN)_3.H_2O$, $NaCu_2(CN)_3.2H_2O$, $LiCu_2(CN)_2$, $NH_4Cu_2(CN)_3$ descritti da Schiff e Becchi, Hermann e Grossmann, Treadwell e Gisserwald, Lallemand ecc. [1].

*
* *

Doppio cianuro di mercurio e di cloridrato di idrazina — Se si aggiunge a poco cianuro di mercurio in polvere ad una soluzione acquosa alcolica di cloridrato di idrazina scaldata a circa 50°, si svolge acido cianidrico, e dopo alquanto tempo si deposita un composto bianco cristallino, inalterabile all'aria. Riscaldato a 100° si altera parzialmente perdendo acido cianidrico. Questo sale dop-

(¹) Comptes Rendus *58* (1864). Zeitschrift f. Anorg. Chemie *19*, 175; *38* 92; *43*, 94.

pio è solubilissimo in acqua, quasi insolubile in alcool ed etere, fonde a 174-175° con decomposizione.

Il prodotto seccato su acido solforico diede all'analisi risultati concordanti con il calcolato per la formola $(CN)_2Hg \cdot N_2H_5Cl$.

Calcolato °/$_0$ secondo la formola $(CN)_2Hg \cdot N_2H_5Cl$		Trovato in 100 parti I	II
Hg	62,37	62,29	
N (totale)	17,50	17,15	17,37
N (idrazinico)	8,76	9,00	

Sono noti nella letteratura chimica composti con costituzione analoga quali $Hg(CN)_2 \cdot NaCl$. $Hg(CN)_2 \cdot NH_4Cl$, $Hg(CN)_2 \cdot 2KCl$, $Hg(CN)_2 \cdot 2KBr$ (1).

***

Iposolfito di idrazina, ed iposolfiti doppi di argento, rame piombo ed iposolfito di idrazina — Nella letteratura chimica sono noti i sali doppi che il cloruro di argento e quello ramoso formano con l'iposolfito di ammonio rispondendo alla composizione generale $RCl \cdot NH_4Cl \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$ (2). I tentativi ripetuti in diversi modi per ottener tali prodotti riusciron solo parzialmente, poichè invece di tali composti, si ottennero altre combinazioni interessanti di cui pure non mancano esempi nella letteratura chimica. e che rappresentano combinazioni dirette degli iposolfiti di rame, di argento e di piombo con l'iposolfito di idrazina. Questo ultimo sale fu da me preparato così:

Si scioglie a caldo il solfato di idrazina, e nella soluzione non troppo calda si aggiunge a poco a poco ed agitando iposolfito di bario, fino che un saggio del liquido filtrato dimostra di non dar più precipitato con cloruro di bario. Durante l'operazione si svolge notevole quantità di anidride solforosa, mentre assieme a solfato di bario si depone zolfo libero. Si filtra, e si concentra il filtrato a b. m ed a dolce colore, sino a ridurre il liquido al volume di sette od otto cmc. per ogni grammo di solfato di idra-

(1) Phil. Mag. 11, 342; 12, 235. Comptes rendus *23*,762. Zeit. Anorg. Ch. *14*, 317.
(2) Zeitschrift f. Anorg. Chem. *25*, 103.

zina adoperato. Si filtra di nuovo per separare ancora piccole quantità di solfo libero, dopo aver lasciato a sè il liquido per qualche ora, e si conserva il filtrato, che deve aver perduto ogni odore di anidride solforosa, entro boccettine ben chiuse e piene, contenenti al fondo alquanto iposolfito di bario.

La soluzione così ottenuta risponde alle proprietà degli iposolfiti, e diede all'analisi risultati comprovanti che l'idrazina e l'acido iposolforoso trovavansi uniti nei rapporti indicati dalla formola $S_2O_3H_2(N_2H_4)_2$.

Cmc. sei di soluzione di iposolfito, diedero cmc. 93,6 di gas azoto raccolto a 22° e 767^{mm}, ed equivalenti a gr. 0,1072 di azoto.

Cmc. sei della stessa soluzione di iposolfito diedero, dopo ripetuta ossidazione con acqua di bromo gr. 0,8912 di SO_4Ba.

Secondo il calcolato per la formula sopra indicata, a gr. 0,1072 di azoto corrisponderebbero gr. 0,8912 di SO_4Ba.

Accertato che trattavasi di una soluzione di iposolfito di idrazina, procurai di separare il prodotto allo stato solido, sia tentando di far rapprendere il liquido oleoso che si separa per aggiunta di un notevole eccesso di alcool, sia facendo svaporare nel vuoto la soluzione di iposolfito. Si ottenne un estratto denso, gommoso, incristallizzabile, in cui l'analisi dimostrò che era contenuto circa il 93 °/₀ di iposolfito di idrazina.

Nelle esperienze che ora descriverò, vennero sempre usate soluzioni di media concentrazione; in generale partendo da gr. 20 di solfato di idrazina, si ebbero circa cmc. 120 di soluzione di iposolfito.

Iposolfito doppio di argento e di idrazina. — Quattro a cinque gr. di cloruro di argento di recente preparato, vennero dibattuti per circa venti minuti con soluzione recente di iposolfito di idrazina riscaldata a 60°. Si filtra rapidamente e si conserva in luogo al riparo dalla luce.

Il liquido abbruna leggermente, ed a poco a poco si riuniscono al fondo del recipiente delle quantità scarsissime di un prodotto cristallino che si separa su filtro alla pompa, si lava con pochissima acqua, e si conserva nel vuoto entro essiccatore ad acido solforico. Oltre ad avere uno scarsissimo rendimento non si deve credere che sia cosa agevole ottenere un composto ben cristallizzato, e libero sia pur da scarsa quantità di prodotti di ri-

dazione. Di frequente i risultati migliori si ottennero dibattendo con nuovo cloruro di argento le acque madri, da cui era stato separato il primo prodotto. Si ha così un composto color cenere chiarissimo, risultante di cristallini lucenti, rettangolari, e che sembrano risultare di più tavolette riunite l'una all'altra in senso lineare. Questo prodotto, nelle buone preparazioni, abbrunisce leggermente scaldato a 100°, fonde a 128-129°; è pressochè insolubile in acqua, è attaccato violentemente da acido nitrico caldo, è solubile in ammoniaca. Siccome bollendolo a lungo con acqua subisce riduzione, si credette opportuno dosare l'azoto, oltre che col solito metodo all'jodato, anche mediante combustione con ossido di rame.

Calcolato °/₀ secondo la formola		Trovato °/₀	
$Ag_2S_2O_2(N_2H_4)_2S_2O_3H_2$		I	II
N	11,09	11,25	11,22
S	25,32	—	—
Ag	42,63	42,13	—

Alquanto deficiente fu la determinazione dello zolfo; ciò è dovuto non solo ad impurezze della sostanza, ma anche a difficoltà di ordine analitico. Fu però possibile avere dei risultati migliori da un prodotto più puro. Per aggiunta di pochissimo àlcool ad una soluzione di cloruro di argento in iposolfito di idrazina, si ottengono scarsissime quantità di un prodotto puro bianco che fonde a 129-130°. In questo composto fu dosato zolfo ed argento con un'unica determinazione ossidando con bromo, raccogliendo sul filtro il bromuro di argento, e dosando nel liquido filtrato l'acido solforico.

Si ebbe per l'argento 42,42 e 42,40 °/₀ invece di 42,63, e per lo zolfo si ebbe 25,71 °/₀ invece di 25,32. come da calcolo sopra riportato secondo la formola $Ag_2S_2O_3(N_2H_4)_2S_2O_3H_2$.

All'iposolfito doppio or descritto somigliano gli iposolfiti doppi di argento ed ammonio, di argento e dei metalli alcalini descritti nella letteratura di Herschel e specie da Rosenheim e S. Steinhause [1] come $Ag_2S_2O_3 . Na_2S_2O_2$, $Ag_2S_2O_3(NH_4)_2S_2O_2$; quest'ultimo è come l'iposolfito da me descritto, insolubile in acqua, solubile in ammoniaca, ecc.

Se nel liquido da cui si è separato per aggiunta di poco al-

[1] Zeit. Anorg. chem., 25, 72.

cool l'iposolfito doppio puro sopra ricordato, si aggiunge ancora alcool, si ottiene un nuovo prodotto cristallino, che raccolto e seccato nel vuoto, conserva sempre una consistenza molle pastosa. Nuove addizioni di alcool al liquido filtrato separano dei prodotti pesanti oleosi, che abbruniscono all'aria riducendosi. In questi composti va man mano aumentando la quantità di iposolfito di idrazina in confronto al composto argentico, e non riuscirono i tentativi per ricavare nuovi prodotti ben definiti.

Iposolfito doppio di piombo e di idrazina. — Se si tratta una soluzione acquosa e tiepida di cloruro di piombo con iposolfito di idrazina, si ottiene un precipitato di iposolfito di piombo. Insistendo però con un forte eccesso di iposolfito di idrazina, la massima parte dell'iposolfito di piombo si discioglie.

Occorre però agire con lieve calore per impedire la totale o parziale riduzione dei composti su cui si opera. Al liquido filtrato e tiepido, si aggiunge a poco a poco alcool, e si lascia il tutto a sè per qualche ora. Si separa un prodotto di aspetto cristallino lucente argentino, che offre l'aspetto di sottili e larghe tavolette rettangolari. Si raccoglie su filtro e si lava prima con acqua contenente alcool, e poi con alcool.

Questo composto rammollisce abbrunendo a 100° circa, e fonde in un liquido bruno a 122-123° [1]. È insolubile in acqua, in alcool, solubile in soluzioni molto diluite contenenti poco acido cloridrico o nitrico, ma se ne ha facile separazione di zolfo. È attaccato con violenza da acido nitrico fumante con formazione di solfato di piombo.

Difficili furono le analisi per la grande difficoltà di porre in soluzione il composto, senza separazione di zolfo o di solfato di piombo.

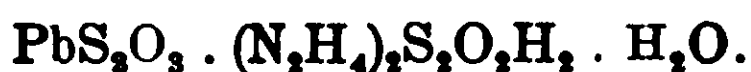
Per determinare il piombo si può dosarlo come solfato di piombo, attaccando direttamente con acido nitrico fumante il residuo del prodotto calcinato. Però i migliori risultati si ebbero trattando a caldo con acqua di bromo un peso determinato di sostanza. Si scaccia a b. m. l'eccesso di bromo, si concentra forte-

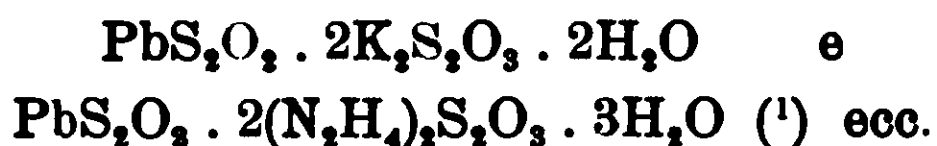
[1] È difficile ottenere un prodotto ben puro. Qualche volta comincia a fondere a 120°. Si ottenne anche una volta un prodotto che fondeva a 123-124°.

temente sino a lieve residuo, si addiziona un volume di alcool assoluto tre o quattro volte maggiore del liquido residuo; si lascia a sè per alcune ore, e si raccoglie il solfato di piombo. Nel liquido filtrato, dopo svaporamento dell'alcool a b. m. si dosa lo zolfo residuo come solfato baritico. Dalla quantità di solfato di piombo raccolto, si valuta il piombo.

Dalle quantità di solfato di piombo e solfato baritico ottenute, si determina la quantità totale dello zolfo.

Le analisi condussero a risultati concordanti per la formola di un iposolfito doppio di piombo ed idrazina

$$PbS_2O_3 . (N_2H_4)_2S_2O_2H_2 . H_2O.$$

Nella letteratura chimica sono noti i composti

$$PbS_2O_2 . 2K_2S_2O_3 . 2H_2O \quad e$$
$$PbS_2O_3 . 2(N_2H_4)_2S_2O_3 . 3H_2O$$ [1] ecc.

Calcolato % secondo la formola $PbS_2O_3 . (N_2H_4)_2S_2O_3H_2 . H_2O$		Trovato % I	II
Pb	40,04	39,96	—
N	10,89	11,25	11,30
S	24,88	25,42	25,11

Benchè le determinazioni eseguite rendano più probabile la formola contenente una molecola di acqua di cristallizzazione, non può escludersi come possibile anche la formola del composto anidro, o contenente anche meno di una molecola di acqua di cristallizzazione, di cui non fu dato poter eseguire una determinazione diretta.

Iposolfito doppio di rame ed idrazina. — Il modo di reagire del cloruro rameoso con l'iposolfito di idrazina diede luogo a molte difficoltà, per trovare le condizioni pratiche di esperienza. I risultati migliori si ebbero agitando a lungo poco cloruro rameoso con forte eccesso di iposolfito di idrazina Si ottiene in tal modo un composto bianco cenerino, che non fonde neppure se riscaldato verso i 250°.

Osservato con lente di ingrandimento, risulta costituito di aghetti piccolissimi tra loro strettamente intrecciati.

È insolubile in acqua, attaccato con violenza da acido nitrico;

[1] Poggendorff's Annalen, 56, 310.

e solubile in ammoniaca, solubile negli acidi diluiti scaldando leggermente.

Le analisi condurrebbero con grande approssimazione alla formola $Cu_2S_2O_3 \cdot (N_2H_4)_2S_2O_3H_2 \cdot {}^1/_2\, H_2O$.

Anche di questo prodotto esistono nella letteratura chimica molti composti analoghi, come solfiti ed iposolfiti doppi di rame ed ammonio, o di rame e di metalli alcalini. Questi composti in cui variano in molti modi i rapporti quantitativi tra il composto di rame e l'iposolfito alcalino contengono in generale acqua di cristallizzazione. Per qualche analogia col prodotto da me preparato cito

$Cu_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$ (1) e $Cu_2S_2O_3 \cdot (NH_4)_2S_2O_3 \cdot 1\,{}^1/_2\, H_2O$ (2)

Ecco i migliori dati analitici ottenuti nell'analisi di questo sale doppio ora descritto e ribelle a qualunque purificazione.

Calcolato °/₀ secondo la formola $Cu_2S_2O_3(N_2H_4)_2S_2O_3H_2$ (3)			Trovato su 100 parti	
	con 1 mol. H_2O	con ${}^1/_2$ mol. H_2O	I	II
Cu	29,19	29,81	29,13	29,30
S	29,43	30,05	29,93	—
N	12,89	13,16	13,47	—

Il fatto però che questo prodotto non fonde neppure, se riscaldato ad elevata temperatura, mentre gli analoghi composti di piombo e di argento con l'iposolfito di idrazina fondono a temperatura intorno ai 125°, mi consiglia un prudente riserbo riguardo alla formola.

Azione del cloridrato di idrazina sui cloruri di arsenico, antimonio, bismuto.

Per azione del cloridrato di idrazina sui tricloruri di arsenioo, antimonio e bismuto, si dimostra in modo chiaro che il suo potere di combinazione coi metalloidi trivalenti va aumentando ool crescere del peso atomico dei metalloidi. Difatti composti ben definiti e rispondenti alla formola $RCl_3 \cdot 3N_2H_5Cl$ furono preparati solo per l'antimonio ed il bismuto.

(1) Chemiker Zeitung, 9, 233.

(2) Berichte der deut. Chem. Gesell., 31, 1876.

(3) Il calcolato su cento parti per la formula senza acqua di cristallizzazione sarebbe 30,48 per il rame, 30,70 per lo zolfo, e 13,44 per l'azoto.

Operando con alcool assoluto, non mi fu dato di isolare combinazioni di tricloruro di arsenico con il cloridrato di idrazina.

Facendo bollire invece cloridrato di idrazina e tricloruro di arsenico con alcool a 95°, si ottiene in seguito a raffreddamento, (per lo più preceduto da una moderata concentrazione del liquido) un prodotto bianco uniforme in rosette costituite da minutissimi cristallini, aderenti alle pareti del recipiente. Questo composto resiste ad ogni tentativo fatto per ricavarne un prodotto di composizione ben definita. I dati analitici del prodotto grezzo direttamente preparato, dimostrarono che si trattava di un composto, la cui composizione variava nelle diverse preparazioni entro limiti assai ravvicinati [1]. Nella letteratura chimica sono note combininazioni di As_4O_6 coi derivati alogenati dei metalli alcalini e di $AsOCl$ con NH_4Cl, descritti da Rudorff [2] e Wallace [3]; il composto da me ottenuto non è improbabile abbia composizione vicina a quella dei prodotti descritti da Rudorff.

X

Se si scioglie tricloruro di antimonio in alcool assoluto, (operando per quanto è possibile in ambiente secco), si filtra, e vi si fa agire una soluzione alcoolica satura a caldo di cloridrato di idrazina, si ha separazione qualche volta immediata, e più di frequente con qualche difficoltà, di un composto bianco cristallino. Il modo migliore di ottenere il prodotto consiste nel far bollire a ricadere una soluzione al 2 o 3 % di tricloruro anidro in alcool assoluto, con un eccesso di cloridrato di idrazina. Si filtra, e dopo qualche tempo si depone un composto cristallino bianco e leggero, che prende in breve tutta la massa del liquido; si separa alla pompa quando il liquido è ancora leggermente tiepido, e si lava il prodotto sul filtro dapprima con alcool assoluto, e poi con etere anidro.

Il prodotto così ottenuto ha aspetto lucente, argentino, e con-

(1) Ecco una delle analisi eseguite, trovato in 100 parti: As = 55,71, N = 9,89, Cl = 12,23 invece di 56,25 di arsenico, 10,53 di azoto e 13,29 di cloro calcolati in 100 parti secondo la formola $As_4O_6 . 2N_2H_5Cl$.

(2) Berichte der deut. chem. Gesell., 19, 2668; 21, 3051.

(3) Philosophical Magazine [4] 16, 358.

duce ad analisi concordanti in modo molto sensibile con il calcolato richiesto dalla formola $SbCl_3 . 3N_2H_5Cl$.

Dalle acque madri lasciate a sè e tenendole ben riparate dall'umidità, si separa dopo qualche tempo una piccola porzione di prodotto ben cristallizzato in aghetti filiformi lunghi, intrecciati in massa d'aspetto setaceo, e nelle buone preparazioni di notevole lunghezza.

Questo prodotto lavato con alcool assoluto ed etere anidro dopo essiccamento sull'acido solforico dà all'analisi cifre concordanti con la formola $SbCl_3 . 3N_2H_5Cl$.

Calcolato °/₀ secondo la formula $SbCl_3 . 3N_2H_5Cl$		Trovato su 100 parti I	II
N	19,49	19,34	19,38
Cl	49,23	49,45	49,38
Sb	27,77	28,13	27,84

Il sale doppio di tricloruro di antimonio e di cloridrato di idrazina è bianco, cristallino, lucente; allorchè si cerca di ricristallizzarlo dall'acqua, si decompone in parte. È solubile in acqua fortemente acidulata con acido cloridrico; è molto meno solubile in acido nitrico; l'acqua in eccesso precipita le soluzioni acide di questo sale doppio. All'aria è deliquescente.

Nella letteratura chimica sono noti composti analoghi per composizione al prodotto in parola, e descritti da Causse (1) Alkinson (2) quali $SbCl_3 . 3KCl$, $SbCl_3 . 3NH_4Cl$.

X

Se si sciolgono gr. cinque di tricloruro di bismuto puro ed anidro in gr. 50 di alcool assoluto, si filtra e vi si addiziona una soluzione satura a caldo di cloridrato di idrazina in alcool, il liquido dapprima si intorbida, e poi via via comincia a depositarsi un composto cristallino leggero che si raccoglie su filtro alla pompa. Per purificare questo prodotto, che non può ricristallizzare dall'alcool senza parziale decomposizione, occorre limitarsi a sospenderlo entro al filtro in alcool assoluto, e lavarlo più volte aspirando alla pompa prima con alcool, e poi con etere anidro. La

(1) Comptes Rendus, 113, 1043.
(2) Chemical News, 47,175.

composizione di questo prodotto è quasi costante, e le analisi variano entro limiti assai ravvicinati colla formola $BiCl_3 . 3N_2H_5Cl$, poichè le differenze analitiche non superano i sette o otto decimi per cento. Tuttavia operando con tricloruro di bismuto purissimo e con tutte le cautele necessarie per proteggere le soluzioni dal contatto dell'umidità, fu possibile di ottenere preparazioni del tutto concordanti con la formola sopra indicata.

I prodotti sottoposti ad analisi furono dapprima seccati in presenza di acido solforico.

Calcolato su 100 parti secondo la formola		Trovato su 100 parti	
$BiCl_3 . 3N_2H_5Cl$		I	II
N	16,18	16,55	16,54
Cl	40,85	40,76	40,46
Bi	40,05	40,46	40,14

La sostanza analizzata è di color bianco, cristallino, abbastanza igroscopica all'aria. E' solubile nei liquidi acidi; l'acqua in eccesso precipita queste soluzioni. Nulla perde in peso scaldata a 100°; scaldata a più elevata temperatura comincia a decomporsi lentamente, rammollisce, assume a lungo aspetto pastoso, e infine fonde con decomposizione intorno ai 220°.

Anche per il tricloruro di bismuto sono note nella letteratura chimica sostanze che hanno analogia di composizione con quella ora descritta quali $BiCl_3 . 3CsCl$, $BiCl_3 . 3RbCl$ descritte da Pliny Brigham [1] ecc.

Azione del cloridrato o bromidrato di idrazina sui cloruri o bromuri di nichelio e di cobalto.

Cloruro di cobalto o cloruro di nichelio. bromuro di cobalto o bromuro di nichelio furono fatti reagire rispettivamente, operando in soluzione acquosa con cloridrato o bromidrato di idrazina. nelle proporzioni di una molecola dei sali di cobalto o nichelio per due molecole del sale di idrazina Evaporando a b. m. il liquido diventa acidissimo tramanda odore di acido cloridrico o bromidrico, e a poco a poco si separano dei prodotti dai quali non fu dato ottenere, così operando, composti definiti. Onde si sva-

[1] American chemical Journal, 14, 164.

però il tutto a b. m., si seccarono i prodotti grèzzi contenenti cobalto o nichelio. si fecero digerire con alcool a 94°, dopo averli polverizzati, si filtrarono, si lavarono ancora con alcool e si essiccrono di nuovo nel vuoto. I prodotti così ottenuti furono fatti bollire a ricadere con alcool a 94°. I composti contenenti nichelio lasciano indietro un'abbondante porzione insolubile, i composti contenenti cobalto lasciano invece solo una lieve parte insolubile. Dai liquidi alcoolici filtrati fu possibile isolare dei nuovi prodotti, che assieme alle porzioni dei composti indisciolti, furono oggetto di osservazioni. Questo è in massima il processo generale seguito per non dover ripetere troppe volte le stesse cose, e fin da ora debbo richiamare l'attenzione sopra il fatto importante che la porzione di prodotto che resta indisciolta in seguito al trattamento con alcool, rappresenta per i composti contenenti nichelio la parte principale mentre per i composti contenenti cobalto è parte secondaria del prodotto ottenuto.

X

Cloruro di cobalto e cloridrato di idrazina. — Il prodotto grezzo di color bleu scuro contenente cobalto preparato nel modo sopra indicato, fu bollito con alcool a 94°. Si filtra, si serba con cura la lieve parte insolubile di color azzurro intenso e che, come vedremo, non è che l'idrazinato $CoCl_2 . 2N_2H_4$, e si porta tutta l'attenzione sul liquido alcoolico filtrato di color bleu. Da questo liquido si separa per raffreddamento un prodotto cristallino, che esaminato colla lente apparisce formato di due sostanze diverse, una ad aghetti raggruppati a stella, l'altra invece molto più scarsa e risultante di prismetti cortissimi, e che assumono spesso aspetto di granulazioni cristalline.

Queste due sostanze sono solubilissime nell'acqua e solubili nell'alcool a caldo, che parzialmente le altera: la loro separazione è oltre ogni dire difficoltosa.

Solo dopo lunghi tentativi e molta pazienza, associando alla cristallizzazione per via frazionata la separazione per via meccanica (separando con pinzetta i cristalli di forma prismatica) riuscii ad ottenere due prodotti sufficientemente puri per l'analisi, uno in cristalli color rosso vinoso, l'altro in cristalli color violetto scuro.

Il composto color rosso vinoso, e che a quanto pare, è un poco

più solubile nell'alcool del composto violetto, è solubilissimo nell'acqua, quasi inalterabile all'aria, cristallizza in prismi accorciati, e che assumono, come già si disse, in molti casi aspetto di granulazioni cristalline. Non si riesce a purificarlo per cristallizzazione dall'alcool, poichè nel riscaldamento si altera in parte. Riscaldato perde acqua, a 120° ha color violetto chiaro, e a 213-215° fonde in liquido violaceo con decomposizione. Seccato all'aria ed analizzato dà cifre concordanti con il calcolato per la formola $CoCl_2 . 2N_2H_5Cl . 2\ ^1/_2\ H_2O$.

Calcolato °/o secondo la formola $CoCl^2 . 2N^2H^5Cl . 2\ ^1/_2\ H_2O$ [1]		Trovato °/o I preparazione	II preparazione
N	17,99	17,87	17,85
Cl	45,43	44,99	45.16
Co	18,90	19,58	—

Come già dissi, mediante la separazione meccanica del prodotto ora descritto, ero riuscito ad ottenere l'altro composto (e che si forma in maggior quantità) sotto forma di aghetti prismatici aggruppati a ciuffi facilmente isolabili, solubili nell'acqua, solubili nell'alcool caldo che in parte li altera, fusibili con decomposizione a 221-223°. Anche in questo caso sono gravi le difficoltà per poter preparare un prodotto quasi puro, i cui dati analitici concordano con sufficiente approssimazione con il calcolato per la formola

$$2CoCl_2 . 4N_2H_5Cl . N_2H_4.$$

Calcolato per °/o secondo la formola $2CoCl_2 . 4N_2H_5Cl . N_2H_4$		Trovato in 100 parti I	II
N	24,79	24,17	24,81
Cl	50,08	52,68	51,29
Co	20,84	19,66	19.93

Anche in questo caso come in altri casi già osservati debbo ricordare la quasi impossibilità di aver prodotti puri. Del resto nella letteratura trovo descritte sostanze con composizione simile ai due composti di cobalto ora da me descritti quali $CoCl_2 . NH_4Cl . 6H_2O$,

[1] Questo composto da me ottenuto nel 1907, fu ottenuto recentemente da Hartwig Franzen e Hubert Lucking con diverso metodo e in grado di maggior purezza. Detti chimici ritengon abbia $^1/_2$ mol. di acqua di meno e gli danno la formola $CoCl_2 . 2N_2H_5Cl . 2H_2O$. Nonostante la piccolissima differenza di composizione osservo che io per ottenerlo, dovetti separarlo da altro prodotto meccanicamente, pur riuscendo a compiere l'analisi di entrambi i composti.

$CoCl_2 . NH_4Cl . NH_3$ [1], e $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2NH_3$; le analisi pubblicate sono spesso non migliori di quelle date da me [2].

Bromuro di cobalto e bromidrato d'idrazina — Per azione diretta tra bromuro di cobalto e bromidrato d'idrazina, operando a caldo non ottenni composti di natura ben definita. In queste condizioni pare non si formi il bromuro doppio di cobalto ed idrazina, ma si isolano solo notevoli quantità di N_2H_5Br.

Il sale doppio in parola però esiste, e fu isolato da Hartwig Franzen e Hubert Lucking in questo anno operando in condizioni diverse dalle mie [3].

Operai allora in modo del tutto analogo a quanto descrissi altrove, ossia svaporamento a b. m. con sviluppo notevole di vapori acidi e trattamento del residuo secco prima con alcool a freddo, e poi con alcool a caldo. Resta come residuo una lieve porzione di un prodotto color roseo, che, come si confermerà più avanti, non è che l'idrazinato descritto da Hartwig Franzen e O. Mayer sino dal 1906 [4], cui spetta la formola $CoBr_2 . 2N_2H_4$.

Dal liquido alcoolico filtrato ed evaporato a b. m. alla più bassa temperatura possibile, si ottengono per raffreddamento dei composti cristallizzati, la cui composizione si avvicina dal più al meno a quella richiesta della formola $2CoBr_2 . 4N_2H_5Br . N_2H_4$. I migliori risultati si ottengono operando per cristallizzazione frazionata, e cercando di isolare il prodotto che fonde a 212°-213°.

Si hanno dapprima frazioni di color azzurro cupo, il cui punto principale di fusione è tra 194° a 200° circa. Poi frazioni che fondono tra i 200-213° caratterizzate da un bellissimo color violetto cupo, infine si hanno frazioni di color azzurro meno cupo che fondono tra i 190-195°.

Dati analitici posero fuori di questione che la seconda frazione di color violetto cupo p. f. 200°-213° conteneva il prodotto la cui formola più si avvicinava alla proposta.

Le osservazioni analitiche più accurate furono eseguite sopra

(1) Liebig's Annalen *66*, 284.

(2) Il composto $CoCl_2 . NH_4Cl . NH_3$ contiene in cento parti: 29,43 di cobalto e 53,12 di cloro. Hautz trovò 31,20 per il cobalto e 54,79 per il cloro.

(3) Zeits. Anorg. Ch. *70*, 145. Operando a freddo e nel vuoto gli autori ottennero il composto $CoBr_2 . (N_2H_4HBr)_2 . 4H_2O$.

(4) Berl. Ber. *39*, 3377 e Zeit. für Anorg. Ch. *60*. ...

due prodotti color violetto cupo, separati da due diverse preparazioni nella seconda frazione. Uno fondeva a 200°-202°, l'altro fondeva a 212°-213° ed aveva tutti i caratteri di esser quasi puro; ma disgraziatamente la quantità del prodotto, causa i pessimi rendimenti, era sì lieve da non permettere il dosamento del cobalto.

Calcolato °/₀ secondo la formola		Trovato in 100 parti	
$2CoBr_2 . 4N_2H_5Br . N_2H_4$		2ª fraz. (200°-202°)	2ª fraz. (212°-213°)
N	15,18	14,79	15,14
Br	69,30	70,11	70,47
Co	12,89	12,62	—

Questo prodotto è di color violetto, ben cristallizzato, solubilissimo nell'acqua, alterabile a caldo dall'alcool, ribelle ad ogni mezzo di purificazione.

Cloruro di nichelio e cloridrato di idrazina — Si operò esattamente come già fu indicato per il cloruro di cobalto e cloridrato d'idrazina. Come già si pose bene in rilievo la sola diversità sta nel fatto che in seguito al trattamento a caldo con alcool a 94° rimane addietro una notevolissima porzione di prodotti insolubili che fu identificata per l'idrazinato $NiCl_2 . 2N_2H_4$ descritto da me per il primo nella tornata del 19 luglio 1906 alla Reale Accademia Peloritana, e poi ottenuto con diverso metodo da Hartwig Franzen e O. Mayer nel 1908, nell'ampio lavoro compiuto da questi autori sopra gli idrazinati.

Dal liquido alcoolico concentrato (agitando costantemente per impedire depositi di prodotti sulle pareti) e filtrato si deposita nel più dei casi dopo 24 e più ore scarsa quantità di un prodotto color verde smeraldo, che non fonde neppur se scaldato sopra i 250°, solubilissimo nell'acqua, e non alterato dall'alcool a freddo, decomposto dall'alcool a 80° che lo trasforma almeno in parte nell'idrazinato $NiCl_2 . 2N_2H_4$.

Essendo impossibile ogni purificazione, l'analisi della sostanza direttamente raccolta e seccata nel vuoto, dimostrò che si trattava del composto $2NiCl_2 . 4N_2H_5Cl . N_2H_4$, misto con tutta probabilità a quantità lievi del composto $NiCl_2 . 2N_2H_5Cl . 2^1/_2H_2O$.

Il prodotto di cui dò l'analisi si presentava ben cristallizzato in tavolette rettangolari.

L'analisi diede in 100 parti: 23,19 per l'azoto, 49,77 per il cloro, e 19,04 per il nichelio.

Calcolato °/₀ secondo la formola $2NiCl_2 . 4N_2H_5Cl . N_2H_4$		Trovato °/₀	Calc. °/₀ secondo la formola $NiCl_2 . 2N_2H_5Cl . 2^1/_2H_2O$
N	24,83	23.19	18,01
Cl	50,12	49,77	45,48
Ni	20,75	19,04	18,82

Nei molti tentativi compiuti per aver prodotto più puro riuscii anche ad isolare un composto purissimo, ma dati gli scarsi rendimenti, non in quantità sufficiente per dosare il nichelio.

Il che conduce al trovato °/₀ di 24,54 per l'azoto e 50,29 per il cloro, invece di 24,83 per l'azoto e 50,12 per il cloro come da formola sopra riferita.

Dai liquidi alcoolici acquosi, (intorno all'80 °/₀) da cui furono separate le diverse porzioni di prodotto a cui spetta la composizione sopra indicata, riuniti insieme e lasciati per lungo tempo in riposo si separa a poco a poco un prodotto cristallino color verde smeraldo chiaro. Questo composto si ottiene con rendimento molto scarso, è solubilissimo in acqua, abbastanza solubile in alcool caldo, e sia per i dati analitici sia per considerazioni di analogia, ritengo probabile abbia composizione simile a quella del già descritto composto di cobalto $CoCl_2 . 2N_2H_5Cl . 2^1/_2H_2O$.

Riporto la migliore delle analisi complete da me eseguite e che condurrebbe al calcolato per la formola

$$NiCl_2 . 2N_2H_5Cl . 2^1/_2H_2O .$$

Calcolato °/₀ secondo la formola $NiCl_2 . 2N_2H_5Cl . 2^1/_2H_2O$		Trovato °/₀
N	18,01	18,33
Cl	45.48	45,37
Ni	18,82	18,96

Nella letteratura chimica Hantz descrive il sale doppio

$$NiCl_2 . NH_4Cl . 6H_2O .$$ (1)

***

Bromuro di nichelio e bromidrato di idrazina — L'azione del bromuro di nichelio sull'analogo sale d'idrazina, differisce da quella del bromuro di cobalto già descritto in ciò: a caldo non si riesce ad ottenere il prodotto $CoBr_2 . 2N_2H_5Br . 4H_2O$ già descritto da

(1) Liebig's Annalen, *66*, 284.

Hartwig Franzen e Hubert Luoking (1), ma si isola solo N_2H_5Br; invece si riesoe per reazione a ealdo in soluzione acquosa tra bromuro di nichelio e di idrazina ad ottenere il sale doppio

$$NiBr_2 . 2N_2H_5Br . 4H_2O,$$

di oui reputo non superfluo riportare in nota le analisi che confermano la formola recentemente data dai due autori sopracitati che mi precedettero nella descrizione di questo composto (2).

Se invece di ottenere per lentissimo svaporamento, o meglio per evaporazione nel vuoto il composto sopra descritto, si svapora il tutto a secco su b. m. col procedimento già più volte ricordato, si secca il prodotto, si fa digerire con alcool, si filtra, si lava con alcool a 94°, e si fa in seguito bollire con alcool, si ottiene un residuo abbondante di color bleu chiaro che non è che l'idrazinato già descritto da Hartwig Franzen e O. Mayer che ha per formola

$$NiBr_2 . 2N_2H_4 \ (^3).$$

Il liquido alcoolico filtrato dall'idrazinato ora descritto, fu svaporato a b. m. a blandissima temperatura sino a concentrazione circa della metà; si deposita una sostanza di color verde giallastro, che si fa affondare nel liquido man mano ohe aderisce alle pareti della capsula. La sostanza seccata sull'acido solforico, ha aspetto di polvere cristallina color verde giallastro, solubilissima in acqua, che perde presso ohe nulla in peso in stufa a 100°, e non fonde neppure se scaldata oltre 250°.

L'analisi nelle buone preparazioni conduce a dati, che concordano abbastanza colla formola $2NiBr_2 . 4N_2H_5Br . N_2H_4$.

Calcolato °/0 secondo la formola		Trovato su 100 parti	
$2NiBr_2 . 4N_2H_5Br . N_2H_4$		I	II
N	15,19	15,19	14,91
Br	69,34	70,00	69,87
Ni	12,72	11,83	—

(1) Zeits. für. An. Ch. *70*, 145 (Anno 1911).

(2)

Calcolato °/0 secondo la formola		Trovato su 100 parti	
$NiBr_2 . 2N_2H_5Br . 4H_2O$		I	II
N	10,87	10,99	10,76
Br	61,78	62,00	62,21
Ni	11,39	11,33	11,18

(3) Zeitschrift Anorg. Ch. *60*, loco citato, Berl. Berichte, idem.

Causa l'impossibilità di purificare i prodotti ed i cattivi rendimenti. non fu dato aver analisi migliori, e ciò che dico per questo composto, potrebbe in massima ripetersi per tutti i derivati del tipo $2RX_2 . 4N_2H_5X . N_2H_4$ il cui studio presenta le più grandi difficoltà.

***

Nel corso del lavoro ho nei singoli casi accennato alla separazione degli idrazinati $NiCl_2 . 2N_2H_4$, $NiBr_2 . 2N_2H_4$, $CoCl_2 . 2N_2H_4$ $CoBr_2 . 2N_2H_4$. La descrizione delle loro proprietà è data da Hartwig Franzen e O Mayer [1] che per i primi li prepararono se se ne eccettui il composto $NiCl_2 . 2N_2H_4$ che fu da me ottenuto per il primo [2], benchè in grado minore di purezza, come prodotto secondario dell'azione dell'alcool a caldo sul prodotto della reazione tra i cloruri di nichelio e di idrazina.

Azione del cloridrato di idrazina sui cloruri di ferro e di manganese.

Facendo agire il cloridrato di idrazina in soluzione, sul soluto acquoso di cloruro ferrico, si ha la riduzione a cloruro ferroso. Questo fatto fu già osservato da Curtius e Schrader [3] che accennarono ad un interessante sale doppio di cloruro ferroso e cloridrato idrazina, ma di cui non diedero lo studio. Realmente per azione di di cloruro di idrazina sul cloruro ferrico, e riscaldamento del liquido a b. m. si ha sviluppo di azoto, mentre il sale ferrico passa a ferroso; col raffreddarsi poi del liquido concentrato e notevolmente acido, si separa un composto cristallino contenente ferro. Altrettanto avviene per il cloruro di manganese. Dopo molti tentativi si verificò che il modo migliore di ottenere i sali doppi in parola, consiste appunto nel far svaporare assieme i soluti acquosi di detti cloruri sino a completa secchezza; il che ha luogo con sviluppo notevole di vapori acidi. Il residuo seccato e polverizzato, viene fatto digerire con alcool a freddo, e poi bollito con alcool a 95° in apparecchio a ricadere, sino a soluzione completa o quasi.

(1) Zeitschrift fur Anorg. Ch. *60*, 311 (Anno 1908).
(2) Accademia Peloritana, loco citato.
(3) Journal für praktische Chemie, loco citato.

Dai liquidı alcoolici filtrati furono ricavati i rispettivi sali doppi contenent l'uno cloruro ferroso, e l'altro cloruro manganoso associati al cloridrato di idrazina.

Sale doppio di cloruro ferroso e cloridrato di idrazina. — Per raffreddamento del liquido alcoolico si ottiene una prima porzione di sostanza cristallina; concentrando il liquido si rioava una seconda e terza frazione di sostanza cristallizzata, ed infine si deposita un liquido oleoso che col tempo si rapprende pure allo stato cristallino.

Lo studio delle diverse frazioni di sostanza cristallizzata mi persuase ohe la seconda e terza frazione del prodotto ottenuto, risultavano quasi esclusivamente di un composto che rispondeva alla composizione $FeCl_2 . 3N_2H_5Cl$.

L'esame dell'ultima porzione di sostanza cristallizzata, e che oontiene ancora 9,43 % di ferro, non condusse a risultati positivi.

Il prodotto cristallizzato ottenuto nella seconda e terza frazione, e che fu sottoposto ad analisi ha color cenere chiaro, aspetto di aghetti prismatici, inalterabili all'aria, solubili in alcool che in parte li decompone, solubilissimi in acqua. Anche questo composto resiste ad ogni tentativo di maggior purificazione, onde bisogna contentarsi dell'analisi dei prodotti oosì come furono preparati.

	Calcolato % secondo $FeCl_2 . 3N_2H_5Cl$	Trovato su 100 parti seconda fraz.	terza fraz.
N	25,34	25,65	25,37
Cl	53,31	52,79	52,81
Fe	16,82	17,66	17,92

*
* *

Sale doppio di cloruro manganoso e cloridrato di idrazina. — Per raffreddamento e concentrazione del liquido alcoolico che oontiene disciolto il prodotto della reazione tra cloruro manganoso e cloridrato di idrazina, si ottengono dei prodotti bianchi cristallini. Si isolano le frazioni di sostanza che fonde tra i 238°-242° con decomposizione, e che rispondono con molta approssimazione al calcolato per la formola $MnCl_2 . 3N_2H_5Cl$. Dette frazioni di sostanza sono poco solubili in alcool a freddo, solubili con parziale decomposizione in alcool caldo. solubilissime nell'acqua.

Analisi della frazione che fonde a 238°-240°.

Calcolato °/₀ secondo $MnCl_2 . 3N_2H_5Cl$		Trovato su cento parti frazione p. f. 238-240°	frazione p. f. 239-241
N	25,41	26,11	25,33
Cl	53,42	52.51	52,13
Mn	16.59	—	16,03

Azione di bromidrato e iodidrato di idrazina sopra i bromuri ed ioduri di mercurio, di cadmio e di zinco.

Nella preparazione di alcuni sali doppi, che ora descriverò, ho applicato anche il metodo di agire a freddo e nel vuoto, per soluzione diretta del sale del metallo nel corrispondente sale di idrazina. Anche questo metodo or praticato da altri con buoni risultati, fu per il primo usato da me sino dal 1908 (¹). Descrivo alcuni dei prodotti finora ottenuti.

Doppio iodidrato di mercurio ed idrazina — Per preparare il sale doppio di ioduro di mercurio ed iodidrato di idrazina, si aggiunge biioduro di mercurio purissimo ed in polvere impalpabile, alla soluzione concentrata del sale di idrazina.

Il soluto di un bel colore giallo oro carico si abbandona a cristallizzazione nel vuoto; dopo uno o due giorni si comincia a separare un composto cristallino che si ha cura di far affondare, mano mano che si forma, entro le proprie acque madri; si rinnova ancora il vuoto con frequenza.

Il prodotto si presenta sotto forma di lunghe tavolette cristalline bianco giallastre, igroscopiche all'aria con lenta decomposizione e separazione di biioduro di mercurio.

Anche per questo composto è impossibile una purificazione completa, causa l'alterabilità del prodotto all'aria, e la sua grande solubilità pressochè in tutti i solventi.

La soluzione acquosa del prodotto ha luogo solo se questo è presso che puro, e in presenza di pochissimo solvente; adoperando un eccesso di acqua, è facile avvertire separazione di biioduro di mercurio.

Avendo tentato inutilmente di purificare il composto riprecitandolo con etere anidro, dalle sue soluzioni in opportuni solventi

(¹) Ferratini. Sopra nuovi sali doppi dell'idrazina, IV nota, tipografia Gamberini e Parmeggiani, Bologna. Anno 1909.

anidri dovetti per farne l'analisi, limitarmi a decantare rapidamente le acque madri del prodotto cristallizzato. Questo fu lavato rapidamente due volte con alcool assoluto, e poi con etere anidro, prima di porlo a seccare nel vuoto. Dalla porzione di sostanza rimasta indisciolta, dopo questo trattamento, non è dato sperare analisi buona, se non è quasi bianca e lucente osservata per trasparenza, e solubile in pochissima acqua sul modo più completo. Osservando queste norme si ebbero da due diverse preparazioni i seguenti dati analitici:

Calcolato su cento parti secondo la formola		Trovato su cento parti	
$HgI_2 . 2N_2H_5I . H_2O$		I	II
N	7,07	7,02	7,24
I	64,12	64,28	63,26
Hg	25,25	26,33	26,11

Come vedesi queste analisi concordano sufficientemente colla formola calcolata con una molecola di acqua [1], della quale però non è possibile far determinazione diretta.

Anzi questa molecola di acqua pare sia contenuta nelle preparazioni recenti, ma un soggiorno prolungato nel vuoto ben secco rende i cristalli più o meno opachi, e le analisi rivelano una perdita nella quantità di acqua di cristallizzazione.

Il sai doppio di biioduro di mercurio e di idrazina è cristallino, in lunghe tavolette prismatiche di color bianco leggermente giallastro, trasparenti. E' igroscopico all'aria, ove a lungo arrossa, con separazione di biioduro di mercurio. Fonde a 92°-93° in liquido giallo scuro che rifonde a 152°-153° con decomposizione in liquido bruno.

E' solubilissimo in acqua, alcool, acetone, etere acetico; è insolubile in etere, ed in genere poi nei solventi non ossigenati. E' attaccato con violenza da acido nitrico concentrato.

Sono noti composti analoghi tra i quali molti con acqua di cristallizzazione quali $HgI_2 . NH_4I . H_2O$ descritto da Pawlov [2]

[1] Secondo la formola $HgI_2 . 2N_2H_5I$ si avrebbe:

N = 7,25
I = 65,56
Hg = 25,88

[2] Journal der russ. chem. Ges. *32*, 732.

$HgI_2 . KI . H_2O$ da François (1), $KHgI_3 - 1{,}5H_2O$ e K_2gHI_4 descritti da Boullay (2), $(NH_4)_2HgI_4$ descritti da Boullay (3) e da François (4).

Facendo reagire il iodidrato di idrazina sopra il sale doppio di protoioduro di rame e di ioduro mercurico, si ottiene con separazione di CuI il sale doppio già descritto $HgI_2 . 2N_2H_5I . H_2O$.

Doppio bromuro di mercurio e di idrazina — Bromuro di mercurio e bromidrato di idrazina furono posti a reagire in soluzione acquosa in propozione d'una molecola per ciascuno, con eccesso però di soluzione di bromidrato. Dopo concentrazione a b. m. a lieve calore si evaporò nel vuoto sino a concentrazione sciropposa. Riuscii con molta difficoltà ad ottenere un sale doppio puro operando per cristallizzazione frazionata ed applicando per la separazione e purificazione dei cristalli lo stesso metodo già descritto per il composto $HgI_2 . 2 N_2H_5I . H_2O$.

Il sale doppio così ottenuto è bianco, cristallizzato in prismi solubilissimi in acqua, solubili in alcool, acetone, poco solubili in etere acetico, insolubili in etere etilico. Fonde a 72-74° in un liquido che si decompone per riscaldamento sopra i 150°.

Il prodotto analizzato, dopo averlo seccato in un vuoto moderato, e non per troppo tempo, risponde alla composizione $HgBr_2 . 2 N_2H_5Br . H_2O$.

Calcolato secondo la formola $HgBr_2 . 2 N_2H_5Br . H_2O$		Trovato su 100 parti
N	9 27	9,41
Br	52,95	52,82
Hg	33,13	33,73

Anche in questo caso dai dati analitici oscillanti entro limiti molto ravvicinati, pare che un lungo soggiorno nel vuoto alteri il contenuto d'acqua di cristallizzazione. Difatti i cristalli nel vuoto divengono più o meno opachi (5).

(1) Comptes rendus *128*, 1456.
(2) Ann. Chim. *34*, 340.
(3) Loco citato.
(4) Comptes rendus *129*, 959.
(5) Dal liquido sciropposo densissimo da cui era stata separata una prima porzione di sostanza cristallizzata, si ottenne per aggiunta di pochissimo alcool assoluto, un precipitato costituito di prismetti a base quadrangolare che fonde a 70-72° e che per composizione differisce dal prodotto sopra analiz-

Lövig desorive un composto $HgBr_2 . KBr$, e Bonsdorff descrive il derivato $HgBr_2 . KBr . H_2O$, ohe hanno riguardo alla composizione analogia col prodotto ora da me studiato.

Doppio joduro di zinco e di idrazina — Questo sale si prepara e si purifica con metodo analogo a quello descritto per i due sali precedenti, e meglio per $HgBr_2$, $2 N_2H_5Br . H_2O$ poichè si aiuta la soluzione di ZnI_2 nell' jodidrato d' idrazina. e poi la concentrazione della soluzione con lieve riscaldamento a b. m. Si abbandona quindi nel vuoto,

Il sale si presenta in grosse tavolette di forma quasi romboidale ohe all'aria si colorano in verdastro, cadono rapidamente in deliquenza. Preparati di recente sono lucenti, ma conservati a lungo nel vuoto sopra aoido solforico perdono la trasparenza, il ohe, come lo provano le analisi di diverse preparazioni, starebbe a dimostrare la perdita dell'acqua di cristallizzazione, oscillando la oomposizioae tra le formolo $ZnI_2 . 2 N_2H_5I$, $ZnI_2 . 2 N_2H_5I . {}^1/_2 H_2O$ e $ZnI_2 . 2 N_2H_5I . H_2O$ [1].

L' analisi da me riportata riguarda sostanza preparata con cura, e serbata nel vuoto più giorni prima dell' analisi sino a raggiungere peso oostante. È solubilissima nell'acqua ; solubile in alcool. acetone, etere, acetico; insolubile in etere anidro.

Calcolato °/₀ secondo la formola $ZnI_2 . 2 N_2H_5I . {}^1/_2 H_2O$		Trovato °/₀ 1° det.	2° det.
N	8.65	8,78	8,69
I	78,32	78,50	78,53
Zn	10.09		10,48

Nella letteratura chimioa oltre i sali doppi desoritti da Rammelsberg $KZnI_3$, $Na_2ZnI_4 . 3H_2O$ (è da notarsi ohe anche questo sale perde l'aoqua sopra l' acido solforico (NH_4ZnI_3 e $(NH_4)_2ZnI_4$ sono

zato per il solo fatto che seccato bene nel vuoto, da analisi concordanti meglio colla formola $HgBr_2 . 2 N_2H_5Br$. Secondo questa formola il contenuto su 100 parti sarebbe: 9,56 per l' azoto, 54,59 per il bromo e 34,13 per il mereurio. Si trovò invece: 9,78 per l' azoto, 54,31 per il bromo e 33,76 per il mercurio.

[1] Secondo la formola $ZnI_2 . 2 N_2H_5I$: N 8,52; I 77.23; Zn 9.95. Secondo la formola $ZnI_2 . 2 N_2H_5I . H_2O$: N 8,76; I 79,42; Zn 10,23.

noti i sali $K_2ZnI_3 . 2 H_2O$, $NaZnI_3 . 2 H_2O$ e $NH_4ZnI_3 . 4 \, ^1/_2 \, H_2O$ descritti da Fritz Ephraim e Samuel Model (1). Alcuni di questi sali hanno analogia di composizione col sale doppio da me preparato.

Doppio bromuro di zinco e di idrazina — Bromuro di zinco e bromidrato d'idrazina furono posti a reagire in soluzione acquosa e scaldando su b. m, seguendo le norme sopra indicate. Giunto l'insieme del soluto ad un eerto grado di concentrazione, si isolò un prodotto cristallino e si osservò a parte le acque madri di cristallizzazione, evaporate a lungo nel vuoto. Non essendo però con questo metodo pervenuto ad ottenere prodotto di composizione costante, credetti bene di ripetere l'operazione svaporando tutto a b. m. sino a forte sviluppo di vapori di acido bromidrico, e facendo rapprendere il tutto a freddo in una densa poltiglia, che si conservò in seguito nel vuoto di un essiccatore ad acido solforico.

Si riprese allora la massa con alcool assoluto: passò in soluzione la massima parte del prodotto, meno uaa porzione oleosa che si rapprende in grossi goccioloni al fondo del recipiente.

Il riscaldamento durante la soluzione deve essere moderato e non spinto oltre i 50-60°; avviene qualche volta che trattando con alcool assoluto, e scaldando blandamente, tutto si scioglie, ma lasciando in riposo si deposita subito il composto oleoso, che si rapprende lavato più volte con alcool assoluto in massa cristallina, che l'analisi rilevò essere un miscuglio di difficile purificazione.

Dalle acque madri alcooliche (da cui fu separato il composto oleoso) si separa un prodotto cristallizzato che si riconosce non essere altro che N_2H_5Br.

Infine il liquido alcoolico da cui fu separato N_2H_5Br, si pone a concentrare nel vuoto. Dopo alcuni giorni si separa un prodotto in larghe tavolette cristalline romboidali, deliquescenti in alto grado, solubilissime in acqua, solubili in alcool e acetone, poco solubili in etere acetico, fusibili a 66-68° in liquido chiaro senza decomporsi.

Per separarli occorre decantare le acque madri alcooliche, la-

(1) Zeit Anorg. Ch., 67, 379.

vare i cristalli rapidamente con alcool assoluto e conservarli nel vuoto. Le analisi conducono al calcolato per il sale doppio $ZnBr_2$, $2\,N_2H_5Br \cdot H_2O$.

Calcolato % secondo la formola		Trovato su 100 parti	
$ZnBr_2 \cdot 2\,N_2H_5Br \cdot H_2O$		I	II
N	11,93	11,71	11,69
Br	68,14	68,64	68,36
Zn	13,94	14,19	14,06

Nella letteratura chimica sono noti i prodotti $(NH_4)_2ZnBr_4$ (1) e $(NH_4)_3ZnBr_5$ (2), $NH_4ZnBr_3 \cdot H_2O$ e $(NH_4)_2ZnBr_4 \cdot H_2O$ (3).

* * *

Ioduro di cadmio fu posto a reagire a freddo con un eccesso di soluzione concentrata di jodidrato d'idrazina. Si operò completamente come per il composto $HgI_2 \cdot 2\,N_2H_5I \cdot H_2O$. Si concentrò riscaldando a b. m. a lievissima temperatura e poi nel vuoto su acido solforico sino a consistenza sciropposa.

Dal liquido si separa talora alquanto joduro di cadmio, ma nel più dei casi si finisce per ottenere un prodotto ben cristallizzato, che si separa per decantazione dalle acque madri assai dense. Fu lavato alcune volte assai rapidamente con 2 o 3 cmc. per volta di alcool assoluto, decantando ogni volta l'alcool di lavaggio, e poi fu posto a seccare nel vuoto sopra acido solforico.

In tutte queste operazioni occorre agire con grande sveltezza per evitare da un lato l'umidità atmosferica, assai dannosa al prodotto, e dall'altro la solubilità del prodotto nell'alcool in cui è molto solubile,

Non riuscii a purificare in nessun altro modo il prodotto che si presenta in prismi allungati, spesso molto lunghi ed intrecciati tra di loro; rammolliscono a 140° e fondono in liquido chiaro decomponendosi a 158-159°

Facilmente contengono alquanta acqua di cristallizzazione, come ne fanno fede i dati analitici di preparazioni non tenute per più giorni sopra acido solforico.

(1) J. Berichte, 1860, 17.
(2) Am. Chem. J., 22, 110 (1899).
(3) Zeitschrift. Anorg. Ch., 59, 56.

Il soggiorno nel vuoto su acido solforico prolungato per molti giorni, o il riscaldamento in stufa a 80-85°, non altera il prodotto, i cui cristalli però divengono leggermente opachi, rispondendo alla formola $CdI_2 . 2 N_2H_5I$.

Calcolato °/₀ secondo la formola $CdI_2 . 2 N_2H_5I$		Trovato su 100 parti 1. prep.	2. prep.
N	8.05	7,98	8,00
I	72,92	73,33	72,87
Cd	17,58		17,32 (1)

Sono noti nella letteretura chimica i composti studiati da Croft (1), e poi da Eder (2) e Rimbach (3): $CdI_2 . KI . H_2O$ e $CdI_2 . NH_4I$, $CdI_2 . 2 KI . 2 H_2O$ e $CdI_2 . 2 NH_4I . 2 H_2O$.

*
* *

L'azione del bromuro di cadmio sul bromidrato d'idrazina pare abbastanza complessa, e pare si isolino due prodotti: il primo fonde a 169-170° ed ha probabilmente la costituzione $CdBr_2 . 3 N_2H_5Br$. sulla composizione del secondo composto sarebbe azzardato dire per ora una parola definitiva.

Prima di abbandonare questo campo di lavoro, verranno pubblicati i risultati di alcune esperienze in corso.

Laboratorii di Chimica Generale dei R. Istituti Tecnici di Messina Pavia.

(1) Si precipitò il cadmio come solfuro e questo poi fu trasformato in solfato.

(1) Phil. Mag. [3] 21, 355.

(2) Photog. Corresp. Wien, 13 n. 145, 87 (1876).

(3) Beri. Berichte, 38, 1553 (1905).

Sul potere rotatorio degli elettroliti.

Nota di C. BONGIOVANNI.

(Giunta il 28 agosto 1911).

La legge di Beer sull'assorbimento luminoso delle soluzioni colorate, la legge di Biot riguardo il potere rotatorio delle soluzioni che contengono composti attivi, presentano molte analogie in quanto l'intensità dei due ienomeni sembra direttamente proporzionale alla concentrazione delle sostanze ohe li producono.

Ostwald ed i suoi allievi ritennero però non valida la legge di Beer agli elettroliti poichè in questi l'assorbimento, a loro parere, sarebbe in diretta dipendenza con la dissociazione elettrolitica; fu perciò attribuito agli joni un assorbimento proprio differente da quello prodotto dalla parte non dissociata dal sale.

L'ipotesi venne combattuta da Magnanini [1] e recentemente da Hantzsch, Poma ecc. essi la dimostrarono non corrispondente ai fatti poichè stabilirono che la retrocessione del grado di dissociazione del composto colorato non produce una sensibile modificazione nell'assorbimento luminoso. Le anomalie alla legge di Beer risultano verosimilmente causate da cambiamenti dello stato di idratazione dei composti sciolti o da alterazione della loro costituzione [2].

La legge di Biot pure presenta anomalie: essa infatti non è rigorosamente valida col variare della concentrazione per molti composti quali l'acido tartarico destrogiro, il tartarato di sodio, i sali di chinina ecc.; in alcuni casi la rotazione è minore, in altri maggiore del previsto. I solventi modificano spesso assai profondamente il potere rotatorio delle sostanze attive che tengono sciolte.

Citiamo le anomalie dell'etere etilico dell'acido mandelico in acetone $[\alpha]_D = 90,6$ ed in cloroformio $[\alpha]_D = -180$. del tartarato di propile nel benzene $[\alpha]_D = 20,1$ e nel propilene $[\alpha]_D = -0,6$ del tartarato di etile e del mentolo in diversi solventi olorurati [3].

[1] Gazz. Chim. ital. 22 I. 131, 26 II. 92.

[2] Hantzsch. Ber. II. 1216, und 4328 Zeit. phis. Chem. 63 368. Poma Gazz. Ch. Ital. 40, I 176.

[3] Vedi Zeit. Phis Chem. 53, 148, 1910.

Queste anomalie vengono spiegate ammettendo che nei diversi solventi vari la complessività molecolare od anche supponendo col Biot che il solvente si combini ool soluto formando combinazioni che hanno potere rotatorio differente da quello prodotto dal soluto attivo. Altra causa che produce anomalie sul comportamento ottico delle sostanze è la presenza di certi sali; ad es. i borati, molibdati, tunstati fanno aumentare in modo considerevolissimo la rotazione dell'aoido tartarico.

Ancho in questo caso evidentemente trattasi di combinazioni complesse che si formano e che hanno potere rotatorio loro proprio. Questa interpretazione è convalidata dalle ricerche di Magnanini sulla conduttività dell'acido borico e glioerina la quale ha con l'acido tartarico certe analogie di costituzione.

Il potere rotatorio degli elettroliti venne studiato da Landolt; nel 1863 dimostrava che la rotazione molecolare è identica per tutti i tartarati neutri. Successivamente Oudemans trovò che i sali degli alcaloidi della China a diluizione infinitamente grande hanno uguale potere rotatorio.

Tartarati			Chinati		(Oudemans)
In 100 cm³		D_{20}	In 100 cm³		D
7,69 di ac. tartarico		del sale	2,68 di ac. chinico $C_7H_{12}O6$		
Li_2	$C_4H_4O_6$ —	+ 58,1°	K	$C_7H_{11}O6$ —	+ 48,8
$(NH_4)_2$	» -	+ 63.9	Na	»	+ 48,9
Na_2	» —	+ 59,9	NH	»	+ 47,9
K_2	» —	+ 64,4	$Ba(C_7H_{11}O6)_2$		+ 46,6
$NaNH_4$	» —	+ 61.7	S	»	+ 48,7
KNa	—	+ 62.3	Ca	»	+ 48,7
KC_2H_5	—	+ 64,6			

La spiegazione dei detti risultati venne data da Hadrich [1] applicando la teoria delle soluzioni diluite, ammettendo che il potere rotatorio dei sali completamente dissociati è quello dei loro joni e cioè che il detto potere è indipendente agli joni inattivi.

Nella seguente tabella sono dati i valori della rotazione molecolare dei sali di conchinina. Con V si rappresenta la diluizione a cui è stato portato un grammo equivalente di sale

[1] Zeit. Phis. Chem. 12.476

V	Conchinina Cloridrato	Nitrato	Solfato	Morfina Cloridrato	Nitrato	Solfato
10	—	—	—	— 359	— 361	— 357
20	+ 703	+ 702	+ 702	364	364	364
30	712	710	710	365	365	365
40	717	717	717	371	368	368
60	719	723	719	370	370	365
160	726	726	726	—	—	—

Altre ricerche furono fatte sui seguenti sistemi. Sali alcalini dell'acido malico Schereider (1), tartarati di diversi metalli (Sonnenthal Pribram) (2); tartarati delle amine sostituite, Kannonikof (3) sali dell'acido glicerico attivo Frankland (4). Sali dell'acido chinico, Gerkex (5). Sali alcalini dell'acido valerianico con le basi organiche inattive in soluzione alcoolica, Guye e Rossi (6) ecc. Sali dell'acido amilsofonico, Carrara e Gennari (7); cloridrato e bromidrato di conina Zecchini (8); sali di nicotina Carrara (9) ecc.

Dalle esperienze risulta pure che per i sali di acidi deboli il potere rotatorio molecolare è differente da quello dei loro sali. così l'acido malico ha un potere rotatorio corrispondente a — 3,2 mentre:

Il sale acido di litio = — 11,9
Il sale acido di sodio = — 10,5
Il sale acido di potassio = — 12,2

Ciò non accadrebbe per gli acidi attivi forti come il Walden ha determinato per l'acido bromosolfocanforico (10).

Dil	Acido	Sale di Li	Na	K	Be	Mg	Zn	Ba
120	270	271	270	279	271	270	270	269
30	263	274,8	272	273	274	268	272	272

(1) L. A. R. 207 5257.
(2) Zeit. Phis Ch. 9 656.
(3) I russ. phis Chem. ges. 2?.36.
(4) Chem. Soc. 63, p. 296.
(5) Comp. Rend, 107 174.
(6) Bull. (3) 1? 465.
(7) Zeit Phis Chem. 17, 561.
(8) Zeit Phis Chem. 16, 46
(9) Zeit Phis Chem. 14, 362, 16, 244.
(10) Zeit f. Phis. Chem. 15, 1?6, 891.

Queste ricerche tenderebbero a dimostrare una dipendenza tra il grado di dissociazione e la polarizzazione rotatoria e sarebbero una conferma della legge di Oudemans.

Assai interessanti sono pure i lavori di Hadrich sul sale di conchinina dell'acido bromosolfocanforico. Detto sale è formato da un acido e da una base entrambi attivi; tanto per l'anione, quanto per il catione venne determinato il singolo potere rotatorio, si riscontrò che il sale a diluizione sufficientemente grande ha potere rotatorio molecolare che è somma algebrica dei poteri rotatori degli ioni attivi da cui è formato. Il detto autore stabilì + 996 la somma dei poteri rotatori degli ioni attivi del sale in esame e trovò sperimentalmente i seguenti numeri:

diluiz.	M_D
120	1022
240	1020
480	1014
966	1008

Queste ricerche, se si tien conto degli analoghi risultati ottenuti in riguardo al potere colorante degli elettroliti come è stato rilevato dal prof. Magnanini a proposito della pretesa colorazione degli ioni, non dimostrano che gli ioni abbiano un potere rotatorio loro proprio e differente da quello della parte dell'elettrolito non dissociato, occorre anche in questo caso stabilire che la parte dissociata e non dissociata dell'elettrolito si comportano identicamente riguardo al fenomeno di cui si tratta. Per conseguenza analogamente come per la colorazione, si presenta necessario per risolvere il problema del potere rotatorio degli ioni il seguente metodo: diminuire il grado di dissociazione di un corpo attivo e misurare l'eventuale cambiamento del potere rotatorio. Landolt a questo proposito studiò [1] l'influenza degli acidi nitrico, cloridrico, solforico, acetico sul potere rotatorio dell'acido tartarico, ma le conclusioni a cui è giunto il predetto autore non sono rigorose, poichè si può sospettare che gli acidi aggiunti abbiano facoltà di produrre nella molecola dei corpi che si considerano variazioni di costituzione per le quali abbia a mutare il potere

[1] Ber. Chem. Ges, 13, 2331; Dreungs Vermogen.

rotatorio. Si deve inoltre osservare che il grado di dissociazione dell'acido tartarico è troppo piccolo e perciò minimo può essere l'effetto degli acidi aggiunti riguardo al cambiamento del grado di dissociazione che essi effettuano nell'acido tartarico. Similmente le ricerche di Thomsen sul sistema costituito da tartarato di soda e soda caustica [1] presentano lato alla critica, potendosi sospettare ugualmente che la soda caustica abbia azione chimica sopra il tartarato di soda.

Per le ricerche sugli elettroliti attivi sciolti in diversi solventi dotati di differente azione ionizzante è da considerarsi come sopra dicemmo l'influenza del solvente stesso.

*
* *

Per consiglio del prof. Magnanini ho seguito la via sopraindicata per studiare la relazione fra potere rotatorio degli elettroliti, e la loro dissociazione elettrolitica.

Come sostanze di esperimento ho scelto i tartarati neutri, grazie alla loro grande solubilità. Il sistema di ricerca è stato il seguente:

Ho sciolto una certa quantità di sale in acqua; porzioni uguali della soluzione venivano portate a 100 con acqua, altre al medesimo volume con soluzione di un sale avente un ione in comune col tartarato. Polarizzai le due serie di soluzioni procurando che la temperatura fosse uguale per entrambi le serie; determinai poi la conduttività specifica di esse per stabilire il cambiamento del grado di dissociazione. Premetto che i risultati delle mie determinazioni non sono affatto in accordo con la legge di Oudemans-Landolt.

Venne preparata una soluzione di tartarato di K al 20 % circa ed una soluzione satura di nitrato di potassio a 18° [2] 50 cm^3 di tartarato portati a 100 con acqua danno in tubo da 40 cm^3 polarizzazione di 23.32. La conduttività specifica di tale soluzione è 0,0645 espressa in Ohm; 50 cm^3 della stessa soluzione portati a 100 con soluzione di nitrato danno in tubo da 40 polarizzazione di 23.50; la conduttività specifica è 0.08.

[1] Jpr. Chem. 2, 35, 145.

[2] Ciascun sale adoperato in ogni serie di esperienze ha sempre la stessa concentrazione cosicchè il numero di cm^3 esprime quantità fra loro comparabili per una stessa serie.

Detta conduttività della soluzione di nitrato è 0.0487.

Sommando le due conduttività della soluzione di nitrato e di tartarato ottiensi 0.1182; essendo, come sopra dicemmo la conduttività della soluzione di nitrato 0.08, si deduce che la dissooiazione del sistema tartarato e nitrato ha avuto una notevole retrocessione. Le misure polarimetriche al contrario non hanno risentito cambiamento apprezzabile.

Ho eseguito un'altra serie di misure comparative che hanno oondotto ad identico risultato; 25 om. di una soluzione di tartarato portati a 100 con acqua hanno dato in tubo da 40 polarizzazione di 11.32. La conduttività specifica di tale soluzione è 0.047; 25 cm^3 della stessa soluzione portati a 100 con nitrato di potassio danno polarizzazione + 11.38 la conduttività specifica della soluzione di nitrato adoperata è 0.0360.

Sommando la conduttività dalla soluzione del nitro con quella della soluzione di $C_4H_4K_2O_6$ ottiensi 0,083, la miscela di dette soluzioni dà 0.068; la differenza fra i due numeri surriferiti indica forte retrocessione della dissociazione la quale non è affatto avvertita al polarimetro.

Nella tabella qui sotto sono riassunti i risultati concernenti ad una altra serie di ricerche: sul sistema tartarato di potassio solfato di potassio.

Tart. neutro di K cm^3	Acqua	K_2SO_4	Polariz.	cond. specif.	Somma delle 2 condut.	Retroces. del grado di dissoc.
50	50	—	4.6	0,0432	—	—
—	30	20	—	0.0216	0.0648	—
50	30	20	4.6	0.0582	—	10.1 %
50	50	—	4.6	0.0432	—	—
—	70	30	—	0.0308	0.740	14.8 %
50	20	30	4.6	0.0630	—	—
50	50	—	4.6	0.0432	—	—
—	50	50	—	0.0480	0.0912	—
50	—	50	4.6	0.0770	—	15.3 %

Ho esteso le mie ricerche al sale di Seignette. Questo sale $C_4H_4NaKO_6$ si dissocia in: $C_4H_4O_6$—Na—K.

Anche in questo caso un eccesso di un sale sodico o potassico dovrà fare retrocedere la dissociazione. Il polarimetro

non avverte invece talo fatto. Riporto qui i risultati delle mie esperienze.

50 cm^3 di soluzione di tartarato sodico, potassico addizionati a 60 d'acqua danno il tubo da 20 cm^3 polarizzazione di 3.48.

50 cm^3 di tartarato sodico potassico addizionati a 60 cm^3 di soluzione di solfato di potassa danno polarizzazione di 3.50. La conduttività specifica del solfato del sale di Seignette è 0.032. La conduttività specifica del solfato di potassa è 0.043. Le due soluzioni unite danno conduttività 0.060 mentre la somma delle conduttività delle due soluzioni separate è 0,075.

La deviazione del piano di polarizzazione pare una proprietà nettamente costitutiva, perciò essa varierebbe solo allorquando avvengano nei composti che la producono cambiamenti di costituzione. indipendentemente dal grado della loro dissociazione; infatti notevolissime variazioni si hanno allorquando venga a variare la costituzione del complesso attivo. È noto ad es. che la precipitazione dell'acido tartarico coi sali di potassio è impedita dall'acido borico, forse perchè si forma in queste condizioni il tartarato borilpotassico solubile (tartaro solubile) la costituzione dell'acido tartarico è in questo caso certamente variata. Al polarimetro si notano infatti fortissime anomalie quando l'acido tartarico sia sciolto in presenza di acido borico, così la rotazione dell'acido tartarico in presenza del borico è cinque o sei volte maggiore in quella che si avverte in assenza di tale acido.

Laboratorio di Chimica Generale R. Università di Modena. Luglio 1911.

Localizzazione e distribuzione dell'essenza nella Seseli Bo coni e nel Crithmum Maritimum (Linn.)
Nota I di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO.

Come già abbiamo fatto per un'altra pianta ad essenza, da noi studiata, il Bupleurum fruticosum, e come è nostra intenzione fare anche per le altre che eventualmente ci sarà dato di studiare, anche di questa abbiamo voluto fare un breve studio microchimico, per renderci conto della looalizzazione dell'assenza che noi stiamo studiando, nella pianta e del suo modo di passare da organo ad organo.

La *Seseli Bocconi* è un'Ombrellifera (Orbisettile).

Pianta a caule suffrutescente alla base, con foglie ternate, decomposte in lacinie lineari lanceolate, le più giovani carnosette, le più vecchie sub-coriacee, colle vagine peziolari estreme quasi afille, ombrelle 8-10 radiate, gli involucretti con foglioline libere più brevi dell'ombrella, con frutti oblunghi, più grossi sui gioghi carenati.

La radice che si conficca nelle connessure delle roccie, è grassa, ha molti ceppi lunghi da 30 a 50 cm. ascendenti, erettili, cilindrici, striati, suffrutescenti alla base, colle vagine e coi residui dei picciuoli vecchi e giovani adunati alla base. Il caule è poco e raramente ramificato, con rami alterni, raramente alcuni opposti. Le foglie inferiori più o meno picciuolate, decomposte in tre lacinie o tre volte tripartite, in lacinie profondamente bi- o tripartite o bi-trifide, con laciniette lineari, lanceolate, piane uninervie, larghe due a quattro millimetri, intere, con apice acuto od ottuso. Le foglie caulinari mediane sono più brevemente picciolate, o attaccate colla vagina peziolare, meno divise in laciniette, un poco più strette, le vagine peziolari superiori terminano in laminetta fogliacea piccola, tripartita nel senso della lunghezza, o indivisa, a volte mancante.

I picciuoli delle foglie più basse sono cilindrici, gli altri in forme di passaggio, canaliculati, tutti striati, le vagine peziolari amplessicauli, le più alte più concave e spesso un poco più larghe e più lunghe.

Le ombrelle hanno grossi pedicelli, sono all'estremità del caule e sui rami terminali appositi foglie, ramificate poi in ramificazione primaria, per la divisione dell'estremità del caule.

Gli involucri sono nulli o mono-tetrafillati, con foglioline brevi, triangolari, sub-membranose, molto più brevi dell'ombrella.

Gli involucretti con foglioline strettamente lanceolate, o lineari, acuminate, più lunghe dei raggi delle ombrellette.

Le ombrellette hanno 10-20 fiori. Calici con denti triangolari, brevi, petali bianchi o rosei, glabri o un poco pubescenti sul dorso. Stami glabri, antere gialle. I pedicelli fruttiferi quasi eguali o una volta e mezzo più lunghi del frutto, gli interni più brevi. Frutto oblungo, con gioghi carenati, grassetti, acuti, con vallecole munite di una vitta, la faccia su cui si attacca il carpoforo munita di

due vitte. Gli stili solo divergeati o flessibili, circa della lunghezza dello stilipodio.

La pianta è erba glaucescente, variabile, o glabra fino alle ombrellette o con cauli superiormente e colle ombrellette leggermente pubescenti. I frutti anche più giovani, sono glabri e polverosi.

Vive nelle rocce, in località piuttosto calde. Noi la trovammo in grande abbondanza nell'isola di Carloforte (in Sardegna) in una località detta « Tacche bianche » di fronte all'isola Piana, dove vive sopra delle trachiti nude, a picco sul mare.

Sinonimie: Bubon siculus Spr. Crithmum siculum Boccon.

Localizzazione dell'essenza nelle parti verdi aeree.

Foglia Nella foglia abbiamo esaminato separatamente le laciniette estreme, quelle su cui si inseriscono queste ed il picciuolo.

Laciniette estreme. La sezione di queste laciniette va dalla forma a cuore, verso alla base, d'una forma più compressa, munita di un solco profondo sulla pagina superiore, cui corrisponde una carenetta nella pagina inferiore, verso l'estremità del lembo.

L'epidermide è fortemente cutinizzata, glabra, con piccole cellule rettangolari, spesso in due assise. La struttura dei due tessuti fondamentali, che sono caratteristici per le foglie, il parenchima a palizzata ed il parenchima lasso, sono in questa foglia assai poco differenziati, trattandosi anche di una foglia piuttosto grassa, ed il palizzata, che si trova naturalmente alla pagina superiore del lembo, si distingue solo per una maggior lunghezza degli elementi e per una maggiore compattezza.

I due tessuti si incontrano e si confondono lungo i margini fogliari, che sono grossi e arrotondati.

Il mesofillo è formato da grandi elementi, con parete cellulosica poco ispessita, priva per lo più di cloroplasti, costituenti un tessuto che ha l'aspetto di un tessuto midollare molto giovane.

In questo parenchima sono immersi i fasci fibrovascolari ed i vasi che servono alla circolazione dell'essenza.

Il sistema vascolare è formato da tre fasci, a decorrenza parallela alla nervatura mediana, dei quali uno, il quale si trova in corrispondenza della carenetta della pagina inferiore, è il più im-

portante, e gli altri, di minore grandezza, si trovano nei due lobi che si vengono a delineare nella foglia dal solco mediano. Questi hanno, nella regione rivolta in basso, il floema, un grande vaso di sezione circolare od ovale, circondato da piccole cellule rettangolari che formano come una specie di guaina.

Le cellule epidermiche danno di raro la reazione dell'essenza e solo saltuariamente, e pure assai poco marcata la dà il tessuto lasso. Il palizzata reagisce più fortemente. Manca la reazione nel tessuto centrale.

Questa però è molto manifesta e nettissima nei tre grandi vasi summenzionati in cui spesso tutta la luce è riempita dall'essenza, che per lo più si dispone in gocciole più o meno grosse lungo le pareti.

Lacinie di ordine precedente. Le laciniette che abbiamo preso ora in esame, rappresentano la terza divisione della foglia. Esse si raggruppano, tre alla volta, sopra altre lacinie di ordine quindi inferiore, che hanno una struttura un poco diversa, e che si riuniscono a lor volta in altre le quali si inseriscono sopra il picciuolo e con questo sul caule.

In queste lacinie di ordine inferiore, il numero dei vasi è minore della somma dei vasi i quali si trovano nelle tre lacinie che da esse si distaccano. Infatti essi sono per lo più in numero che va da 5 a 7.

Si vede quindi che nella ramificazione delle foglie, alcuni dei vasi si ramificano. La struttura di essi vasi è però la stessa, così pure la loro ubicazione rispetto ai tessuti fogliari. La sezione è però un poco più arrotondata, dovendo ogni lobo portare, anzichè un sol vaso, due o tre.

Picciuolo. Il picciuolo, col quale la foglia si attacca al caule, ha una struttura del tutto differente. La sua sezione è quasi circolare, un poco compressa dalla parte affacciata al caule stesso. Il tessuto fondamentale è del tutto simile a quello del mesofillo. L'epidermide è fortemente cutinizzata e formata anche da parecchi strati di cellule a parete ispessita. Sotto a questa si trova un piccolo strato parenchimatico a cellule clorofilliche.

Nel tessuto fondamentale sono immersi i fasci fibro-vascolari, in numero di 9-11, muniti di spessa guaina collenchimatica.

Essi sono disposti attorno ad una circonferenza concentrica colla sezione dell'organo.

Tra questo cerchio e l'epidermide stanno, per solito in corrispondenza a ciascun fascio, dei grandi vasi, di struttura analoga a quelli delle foglie.

L'essenza si svela specialmente nello strato verde sub-epidermico, ma non in grande quantità, mentre è ben manifesta la sua reazione nei vasi caratteristici, dove si trova, come al solito, allo stato di gocciole aderenti alle pareti. Pochissima avvene nelle cellule epidermiche e solo saltuariamente. Anche nei vasi del sistema vascolare, specialmente nella regione floematica, si trovano dei sottili vasi, i quali danno la reazione caratteristica.

Caule. Il caule ha una struttura normalissima, con netta differenziazione del cilindro corticale e del cilindro centrale. Tra i due esiste una vera guaina, formata dai fasci fibrovascolari e dalle loro guaine collenchimatiche.

Il cilindro corticale ha le cellule immediatamente sub-epidermiche verdi, ed in esse, a profondità variabile, si trovano dei vasi alternatamente grandi e piccoli, di struttura perfettamente analoga a quella dei vasi delle altre parti verdi.

In essi specialmente si nota la presenza di goccioline di essenza, lungo le pareti. Un poco di questa si trova però anche nella regione sucorticale, dove non è molto abbondante.

Anche in questo caso vi sono dei piccoli vasi i quali decorrono nei fasci fibrovascolari e danno le reazioni dell'essenza.

. . . . . In complesso però la pianta non è molto ricca di essenza.

A differenza di quanto si nota in molte altre piante, essa manca nelle cellule epidermiche e non è molto abbondante nemmeno nei tessuti verdi.

La pianta è fornita di un vero sistema circolatorio dell'essenza, esso è costituito dai ricordati vasi, i quali decorrono regolarmente secondo l'asse maggiore della pianta, mantenendosi paralleli per lunghi tratti.

Localizzazione dell'essenza o sua distribuzione nel Crithmum Maritimum (Linn.).

Anche di questa pianta, mentre ei accingiamo a studiarne l'essenza, abbiamo voluto, seguendo lo stesso criterio seguito per altre, vedere i caratteri microchimici e botanici i quali potessero avere qualche relazione coll'essenza stessa, sia nella sua formazione che nella sua distribuzione.

Il Crithmum maritimum è un'Ombrellifera (Orbisettile) pianta a radice multipla, con cauli da 40 a 60 cm. cilindrici, striati, alternatamente ramificati o semplici, ascendenti, a volte flessuosi, alla base legnosi.

Foglie inferiori piociolate, picciuoli cilindrici, canaliculati, dilatati alla base in vagina membranosa ai lati.

Ombrellule multiflore, tutte fertili. Involucri ed involucelluli con foglioline acute, brevemente acuminate, e prima lanceolate, molto più brevi delle ombrelle, le altre oblunghe, parimente lanceolate, poco più brevi dell'ombrelletta.

Calice con margine ridotto, petali sub-rotondi, integri, involuti, con lacinia obovata. Frutto ovat-elittico, col perimetro della sezione trasversale suborbicolare, pericarpio spugnoso. Il mericarpio ha cinque gioghi, acuti, i laterali marginanti, vallecole senza vitte, l'albume semicilindrico, libero, con molte vitte. Il carpoforo solo bipartito.

I pedicelli fruttiferi lunghi quanto il frutto o poco più brevi. Stili con stilipodii alquanto più brevi, un poco divergenti, conici.

Erba salsa, giallo-verde glabra, frutescente alla base. Foglie grasse, le inferiori ternate, le superiori ternate e trisette, le lacinie in segmenti strettamente lanceolate, gli involucri con foglioline lanceolate integre, fiori verdognoli o giallo-verdi.

Foglia. Esame delle lacinie estreme. Le lacinie estreme della foglia sono carnosette, la loro sezione trasversale è allungata, presentante una carena sulla pagina inferiore del lembo, in corrispondenza della nervatura mediana.

L'epidermide delle due facce è formata da un solo strato di cellule piatte, di sezione rettangolare, a membrana fortemente ispessita, ricoperta da una cutina piuttosto spessa.

I tessuti fondamentali, il palizzata ed il tessuto lasso, sono molto poco diversi tra loro, giacchè il secondo è compatto quanto il primo, nè ha le abbondanti lacune che caratterizzano per solito questo tessuto.

I due strati sono separati da un tessuto fondamentale, piuttosto lasso, con cellule a clorofilla. Sui bordi del lembo, arrotondati ed ingrossati, i due tessuti verdi si riuniscono. Il sistema vascolare è immerso nel mesofillo.

La struttura della foglia, in queste lacinie, si avvicina molto a quelle delle foglie bilaterali.

Il sistema vascolare è formato da una nervatura principale' da cui si staccano poi delle altre nervature secondarie, le quali decorrono per lunghi tratti parallele alla nervatura principale.

In corrispondenza di questa, vi è la già indicata carena nella pagina inferiore, anzi si nota che ad essa corrisponde, anzichè il tessuto verde, un cordone collenchimatico, il quale è separato dalla nervatura mediana da un canaletto a sezione rotonda od ovale, che ha le pareti formate da piccole cavità. Come questi ve ne sono altri due, che decorrono vicino ai margini del lembo, immediatamente sotto ai tessuti verdi.

La reazione dell'essenza si nota, con notevole intensità, diffusa in tutti i tessuti verdi sub-epidermici. Non è presentato che raramente e sporadicamente dalle cellule epidermiche, immediatamente poste sotto alla cutina.

Non è presentata menomamente dal tessuto centrale della foglia.

Nei fasci fibrovascolari si trovano dei piccoli vasi in cui si nota la reazione positiva, che però è specialmente manifesta nei tre vasi già notati.

In questi, come avviene per solito, l'essenza si dispone allo stato di gocciolotte lungo le pareti.

La posizione di questi vasi e la positività della reazione è costante e regolare.

Nella ramificazione del lembo che precede le lacinie ora esaminate, la costituzione e la distribuzione dei tessuti è notevolmente diversa.

La sezione è quasi circolare, con un solco dalla parte che

guarda verso il caule ed una leggerissima costola dalla parte diametralmente opposta.

Il tessuto centrale non ha più clorofilla, ed ha l'aspetto di un tessuto acquifero o di riserva. Subito sotto all'epidermide, vi è uno strato di parenchima a cellule verdi, sottile, compatto, interrotto tratto tratto da cordoni collenchimatici piuttosto sottili. cui corrisponde poi, verso il centro, subito fuori del tessuto verde, un vaso di sezione circolare od ovale, di struttura analoga a quella dei vasi. fogliari. Il numero di questi vasi è notevole, giacchè a volte se ne contano da quattordici a sedici in una sola sezione. Il sistema vascolare è portato all'interno verso il centro, dove costituisce tre fasci immersi nel tessuto centrale. La reazione dell'essenza vi ha minore intensità che non nelle lacinie estreme, tuttavia è marcata nella regione parenchimatica sub-corticale, nei vasi corrispondenti ai cordoni collenchimatici ed in alcuni vasi dei fasci fibrovascolari.

Picciuolo. La porzione che serve di picciuolo ha una struttura più complessa. La maggior parte della sezione è formata da cellule a parete cellulosica, compresse fra loro, che costituiscono un tessuto fondamentale dell'organo. In queste sono immersi i fasci fibrovascolari, i quali stanno attorno ad un cerchio concentrico alla periferia della sezione stessa, e vi delimitano una specie di raggi midollari. Sotto l'epidermide si trova il solito parenchima verde, che però è continuamente interrotto da cordoni collenchimatici, cui corrisponde verso l'interno dell'organo, un vaso di struttura analoga a quella dei vasi già descritti per gli altri membri. Alcuni però di questi cordoni, anzichè avere un vaso che loro corrisponda nel tessuto fondamentale, hanno il vaso nell'interno del cordone stesso, il quale funge così da guaina. L'epidermide, fortemente cutinizzata, ha cellule piccole, compresse. Le cellule epidermiche dànno nettamente la reazione dell'essenza, come pure la danno tutte le regioni verdi, in cui anzi assume una notevole intensità. Tutti i vasi periferici, sia quelli immersi nel tessuto collenchimatico, sia quelli che non lo sono, contengono notevole quantità di essenza. Le reazioni riescono pure positive per certi vasi nell'interno dei fasci fibrovascolari.

Caule. Il caule ha epidermide fortemente inspessita, con un solo strato di cellule Il cilindro corticale, ha solo un piccolo strato di cellule verdi, immediatamente sotto l'epidermide, sotto alla quale si trova però prima una intera guaina di cellule collenchimatiche o in via di suberizzazione.

Dopo il tessuto verde, vi è un tessuto abbondante, a cellule grandi, in grande numero vuote, con ufficio evidentemente meccanico. Verso la periferia, sotto al parenchima verde, in questo tessuto stanno immersi in numero notevole dei vasi analoghi perfet amente a quelli del picciuolo. Il cilindro centrale ha cellule in parte lignificate, ed è separato nettamente dal cilindro corticale da una guaina, formata dai fasci e da cellule a parete fortemente ispessite che li accompagnano. Il centro del caule è un normale midollo.

L'essenza si trova nelle cellule epidermiche in quantità notevole, ed in alcune delle cellule del sottostante parenchima. Tutti i vasi che sono immersi in questo o che ne sono fuori, dànno la reazione dell'essenza, che si presenta colle solite goccioline. Nella regione più esterna del floema, nei fasci fibrovascolari, che dà la reazione dell'essenza.

La stessa reazione è data pure da altri piccoli vasi che di questi fasci fanno parte.

..... In complesso la quantità dell'essenza nella pianta non è molto grande. Essa si trova specialmente nelle regioni a funzione assimilatrice, non sempre nell'epidermide, manca nei tessuti che fungono da magazzino di riserva. Esiste un vero sistema circolatorio dell'essenza, costituito da vasi di non grande sezione, che decorrono regolarmente nella pianta, parallelamente all'asse principale ma che pare non sbocchino all'esterno.

Tecnica microchimica seguita. Le sezioni si fecero in verde, mediante inclusione in midollo di sambuco, con un microtomo a mano, tipo Fiori-Koriska. I preparati sono inclusi in gelatina glicerinata, che si presta assai bene per questi generi di lavori. Per le reazioni specifiche, rimandiamo alle note precedenti, sul Bupleurum fruticosum e sulla Seseli Bocconi.

Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari, luglio 1911.

Sul potere rotatorio degli elettroliti.

Nota II di C. BONGIOVANNI.

(*Giunta il 6 settembre 1911*).

In una precedente Nota ([1]) credo di avere dimostrato che gli ioni di elettroliti attivi non hanno un potere rotatorio loro proprio, poichè le ricerche da me compiate dimostrerebbero che tanto la parte dissociata quanto quella non dissociata hanno praticamente rotazione identica.

Nella presente Nota sono esposte altre mie ricerche le quali, secondo il mio avviso, confermano la indipendenza fra il potere rotatorio e la dissociazione elettrolitica.

Queste ricerche riguardano il comportamento alla luce polarizzata di sali di alcaloidi nei quali venga a variare la loro dissociazione elettrolitica.

Il sistema che ho seguito è identico a quello esposto ed adottato nella mia precedente Nota, e cioè si determina da una parte la deviazione effettuata da una certa quantità di sale attivo portata ad un determinato volume con acqua, dall'altra si determina la deviazione allorquando anzichè con acqua si porta a volume con soluzione di un sale avente coll'elettrolito attivo un jone in comune. Con misure di conduttività elettrica viene determinata la retrocessione della dissociazione.

Le determinazioni vennero eseguite alla stessa temperatura.

Esaminai il sistema bisolfato di chinina — solfato di potassa — concentrazione del bisolfato 10 %; concentrazione del solfato 7 %. Conduttività in reciproche di Ohm.

cm^3 di bisolfato	cm^3 di H_2O	cm^3 di K_2SO_4	Conduttività	Polarizz.	Retrocessione del grado di dissociazione
50	50	—	0,0040	— 7,40	—
	75	25	0,0120	—	—
			0,0160		
50	25	25	0,0140	7,40	13,1 %

([1]) Gazz. chim. ital. pag. 179.

II Serie.

Concentrazione del bisolfato 11 %; conc. del K_2SO_4 7 %

cm³ di bisolfato	cm³ di H_2O	cm³ di K_2SO_4	Conduttività	Polarizzazione	Retrocessione della dissociazione
55	45	—	0.0050	— 9,58	—
—	75	25	0,0120	—	—
			0,0170		
55	20	25	0,0150	9,56	11,7 %

III Sesie.

Esaminai il sistema bicloridrato di chinina [1] — $CaCl_2$. Conc. del bicloridrato 10 %; conc. $CaCl_2$:Cl per 1000 gr. 8,24.

cm³ di bicloridrato	cm³ di H_2O	cm³ di $CaCl_2$	Condnttività	Polarizzazione	Retrocessione della dissociazione
50	50	—	0,0015	9.40	—
—	80	20	0,0059	—	—
			0,0209		
50	30	20	0,0190	9,50	10 %
35	65	—	0,0105	6,56	—
—	70	30	0,0077	—	—
			0,0182		
35	35	30	0,0170	6,50	6,6 %

Ho eseguito ricerche sul sistema bisolfato di chinina-bicloridrato di chinina. In questo sistema il jone in comune è attivo.

Dalle determinazioni da me fatte risulta che la rotazione dei due sali uniti è la somma delle rispettive deviazioni effettuate dai sali separati, la conduttività delle soluzioni in cui sono contenuti i sali contemporaneamente sono minori della somma delle conduttività rispettive, ciò per l'avvenuta retrocessione della dissociazione.

[1] Acido per acido cloridrico.

Conc. del bicloridrato di chinina 10 %.
» bisolfato » 10 %.

cm^2 di bisolfato	cm^5 di H_2O	cm^3 di bicloridrato	Conduttività	Polarizzazione	Retrocessione della dissociazione
—	50	50	0,015	9,40	—
35	65	—	0.0041	6,50	—
			———	——	
			0,0191	16,30	
35	15	50	0,0152	16,32	20 %
50	50	—	0,00519	9,40	—
			0,01050	6,56	
			———	——	
			0,01569	16,36	
50	15	35	0,01180	16,40	28 %

Da quanto si è sopra esposto mi sembra che anche per questi casi la rotazione del piano di polarizzazione non sia influenzata dalla dissociazione elettrolitica.

Laboratorio Chimico della R. Università di Modena. Luglio 1911.

Responsabile **Emanuele Paternò.**

Roma – Tip. Italia, via Ripetta, 39

Sopra alcuni derivati dell'acido benzoil-propionico. (Ricerche per una nuova sintesi di derivati ossidrilici della naftalina).

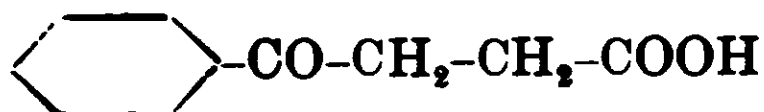
Nota di G. BARGELLINI e MICHELE GIUA.

(Giunta il 27 luglio 1911).

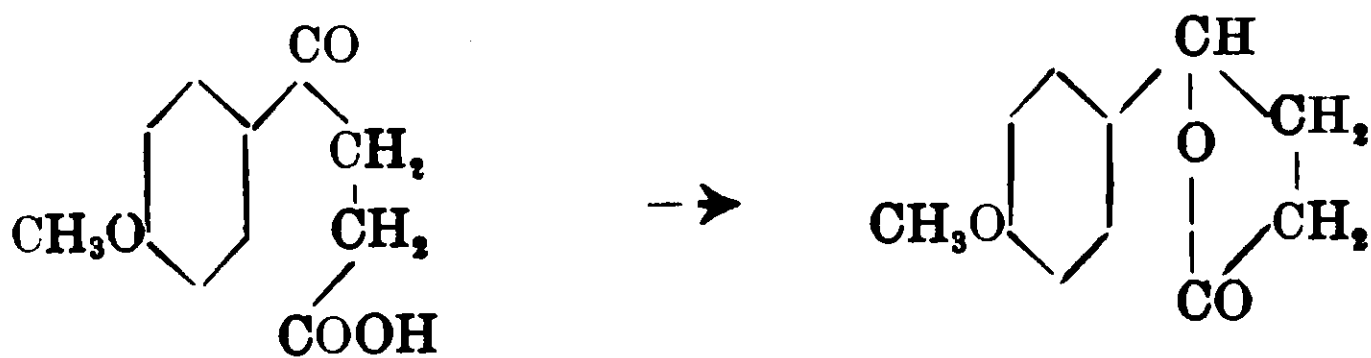
La trasformazione dei composti benzeniei in derivati della naftalina si è potuta compiere con molti procedimenti (che non è qui il caso di riferire) dei quali i più importanti, sia dal lato teorico, che dal lato pratico, sono quelli eseguiti partendosi da derivati benzeniei con una catena laterale formata da quattro atomi di carbonio.

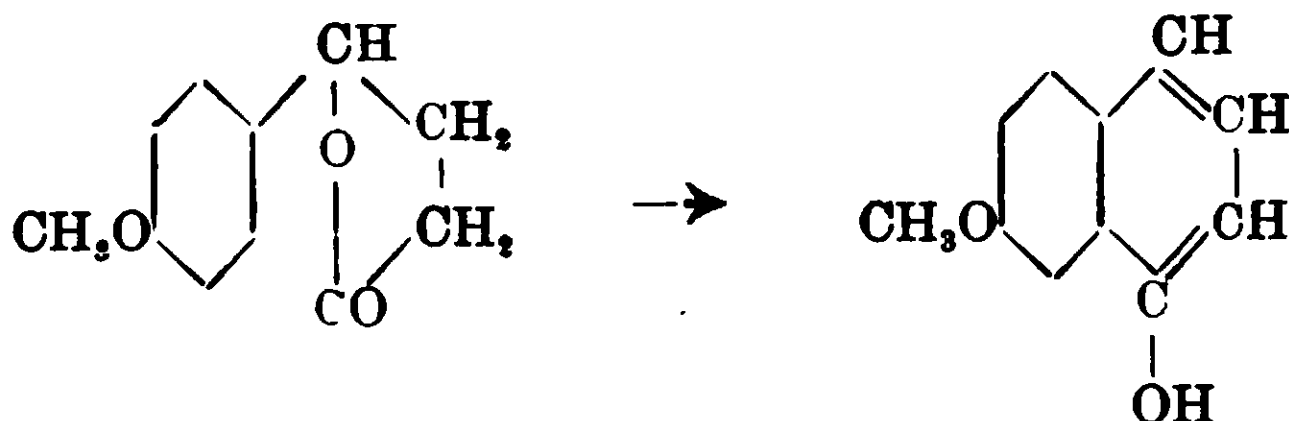
È appunto con derivati del benzolo di questo tipo che noi abbiamo fatto una serie di ricerche per trovare una nuova via per giungere alla preparazione sintetica di alcuni derivati ossidrilici della naftalina.

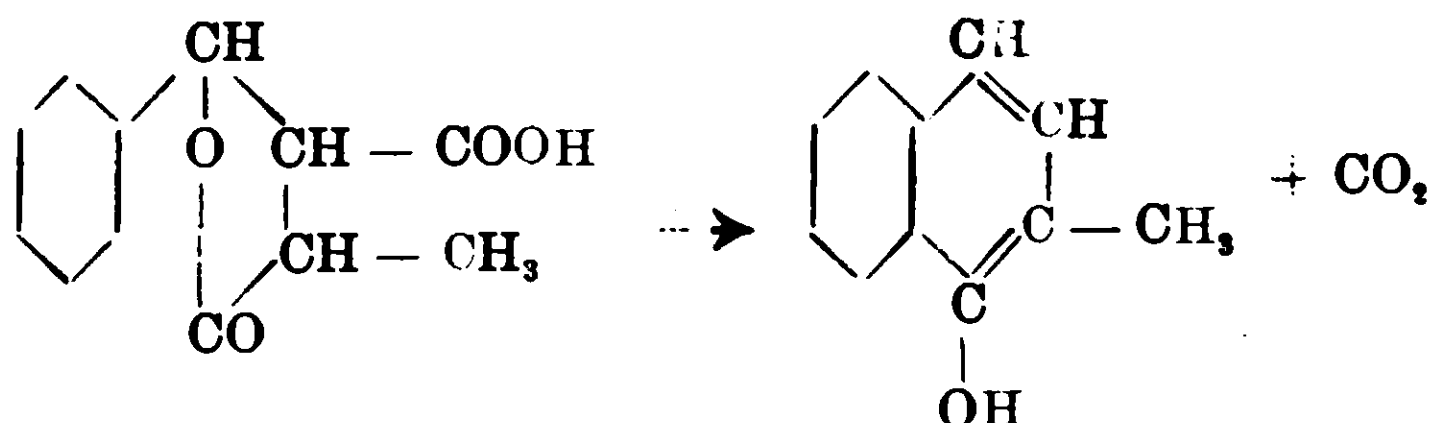
Noi prendemmo come prodotti di partenza l'acido benzoil-propionico

$$C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-COOH$$

o alcuni suoi derivati metossilici e cercammo di chiudere l'anello per mezzo del carbossile. in due modi:

I. Eseguimmo una prima serie di esperienze col lattone ottenuto riducendo l'acido anisoil-propionico con amalgama di sodio

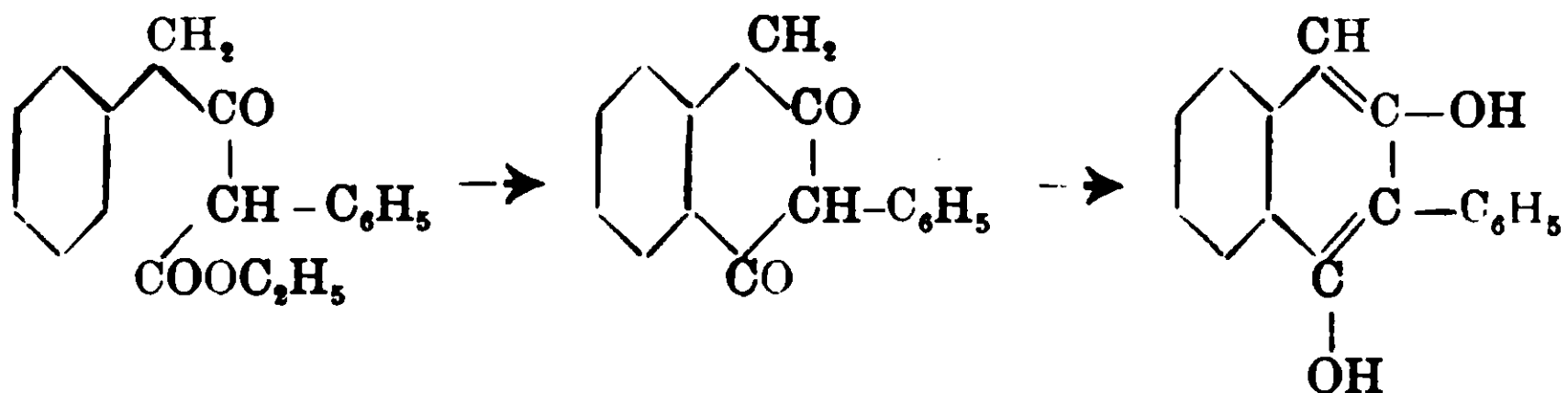
$$CH_3O-C_6H_4-CO-CH_2-CH_2-COOH \rightarrow CH_3O-C_6H_4-CH<(O-CO-CH_2-CH_2)$$

e tentammo di eliminare da esso una molecola d'acqua per avere la 1-ossi-7-metossi-naftalina:

$$CH_3O-C_6H_4-CH<(O-CO-CH_2-CH_2) \rightarrow CH_3O-C_6H_3<(CH=CH-CH=C(OH))$$

colla speranza cioè che avvenisse nna decomposizione analoga a quella con cui Fittig e Liebmann, p. es., dall'acido α-metil-fenil-paraconico ottennero il 2-metil-1-naftolo (1)

CH
O CH — COOH
CH — CH_3
CO
→
CH
CH
C — CH_3
C
OH
+ CO_2

dall'acido β-metil-fenil-paraconico. il 3-metil-1-naftolo (2). etc. etc. (3).

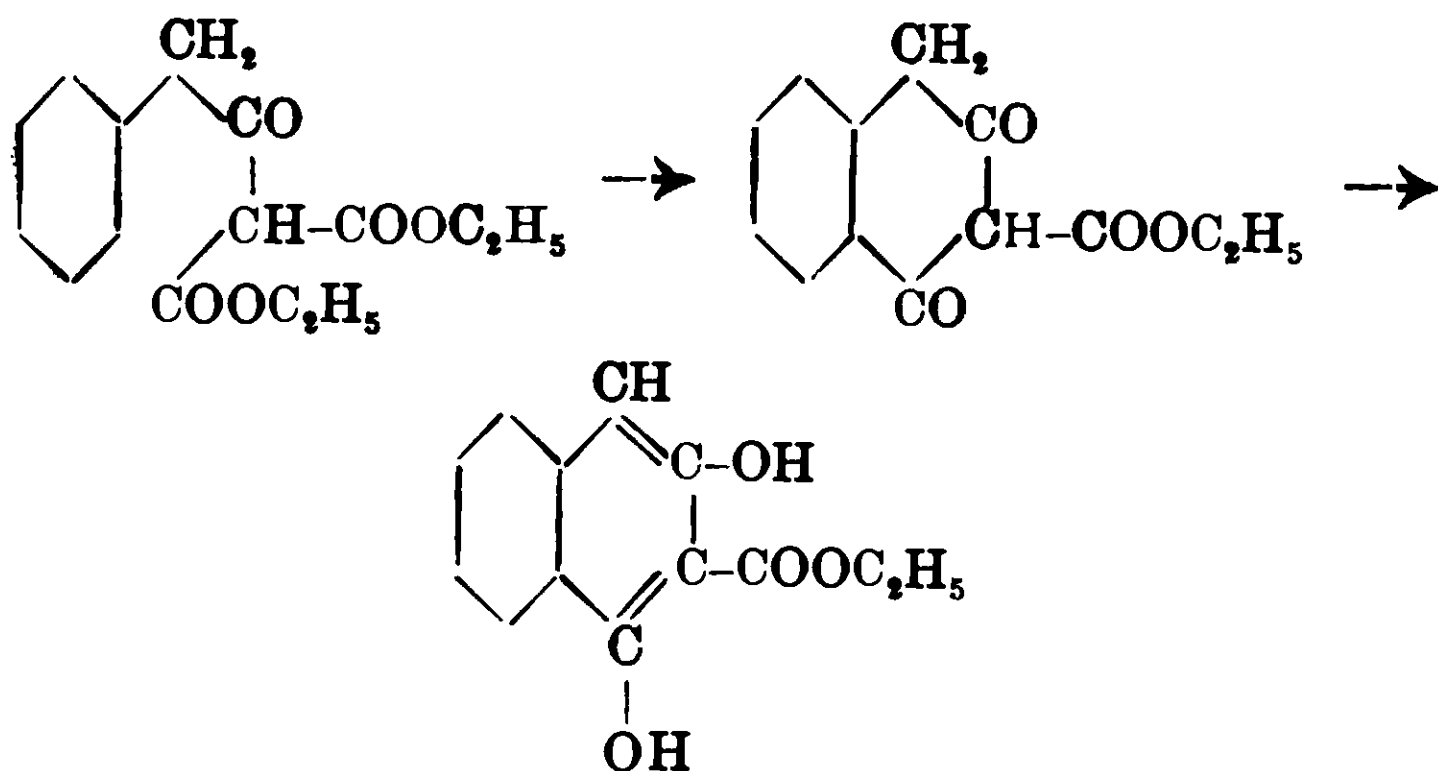
Ma nè colla distillazione secca, nè con diversi disidratanti, ottenemmo buoni risultati.

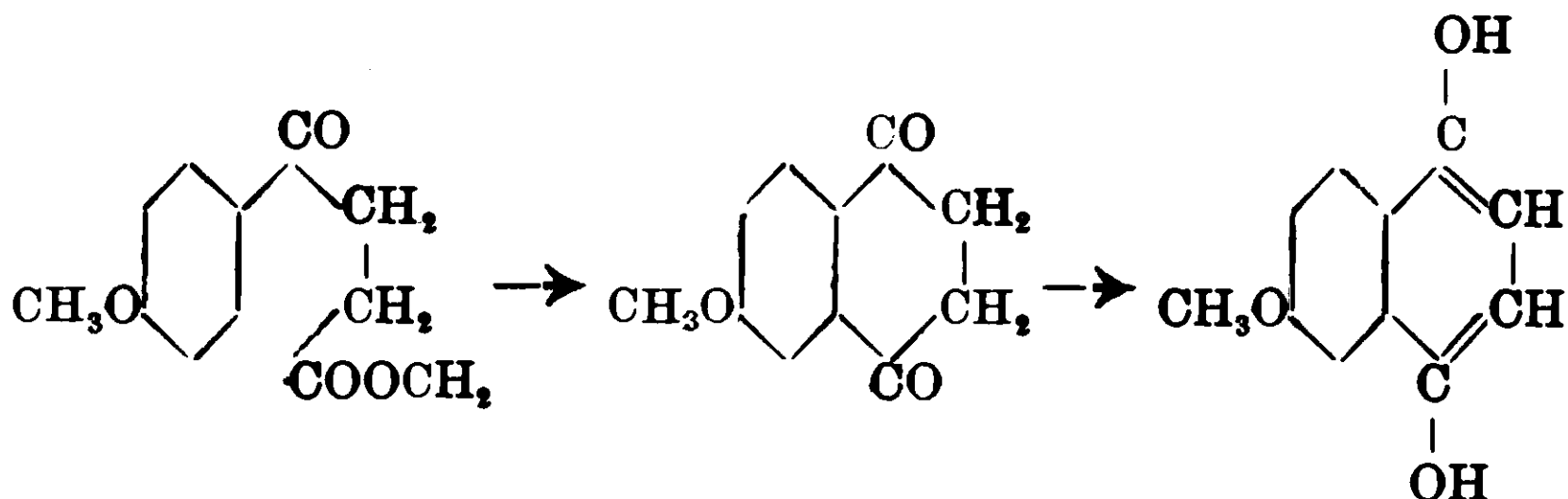
II. Una seconda serie di esperienze fu da noi eseguita, cercando di mettere in pratica coll'acido benzoil-propionico e derivati la reazione con cui Volhard (4) ottenne la 1-3-diossi-2-fenil-naftalina, sciogliendo nell'acido solforico conc. l'etere etilico dell'acido-α-γ-difenil-acetacetico.

CH_2
CO
CH - C_6H_5
$COOC_2H_5$
→
CH_2
CO
CH-C_6H_5
CO
→
CH
C—OH
C —C_6H_5
C
OH

e Metzner (5), analogamente, dall'etere etilico dell'acido fenacetil-malonico, ebbe l'etere dell'acido 1-3-diossi-naftalin-2-carbonico:

(1) Fittig e Liebmann, A, 255, 257 (1889).
(2) Fittig e Liebmann, A., 255, 263 (1889).
(3) Fittig e Salomon, A., 314, 65 (1900).
Kehrer e Kleberg, B., 26, 345 (1893).
Ludewig, A, 379, 360 (1911).
(4) Volhard, A., 296, 16 (1897).
(5) Metzner, A., 298, 375 (1897).

CH_2 — CO — CH–$COOC_2H_5$ — $COOC_2H_5$ → CH_2 — CO — CH–$COOC_2H_5$ — CO →

CH — C–OH — C–$COOC_2H_5$ — C — OH

Noi tentammo di eliminare acqua o alcool metilico dall'acido benzoil-propionico o dal suo etere metilico, con la speranza di giungere alla 1–4–diossi-naftalina, oppore, p. es., dell'acido anisoil-propionico o dal suo etere metilico alla 7–metossi–1–4–diossi-naftalina :

CH_3O — CO — CH_2 — CH_2 — $COOCH_3$ → CH_3O — CO — CH_2 — CH_2 — CO → CH_3O — OH — C — CH — CH — C — OH

ma tutti i tentativi che facemmo con acido solforico, sia a freddo che a caldo, oppure con altri disidratanti, risultarono negativi.

La ragione dell'insuccesso di queste nostre ricerche è probabilmente da ricercarsi nel fatto che l'acido benzoil-propionico è un acido γ-chetonico, il cui carbossile cioè non è capace di reagire con tanta facilità come quello degli acidi β-chetonici quali Volhard e Metzner usarono nelle loro reazioni.

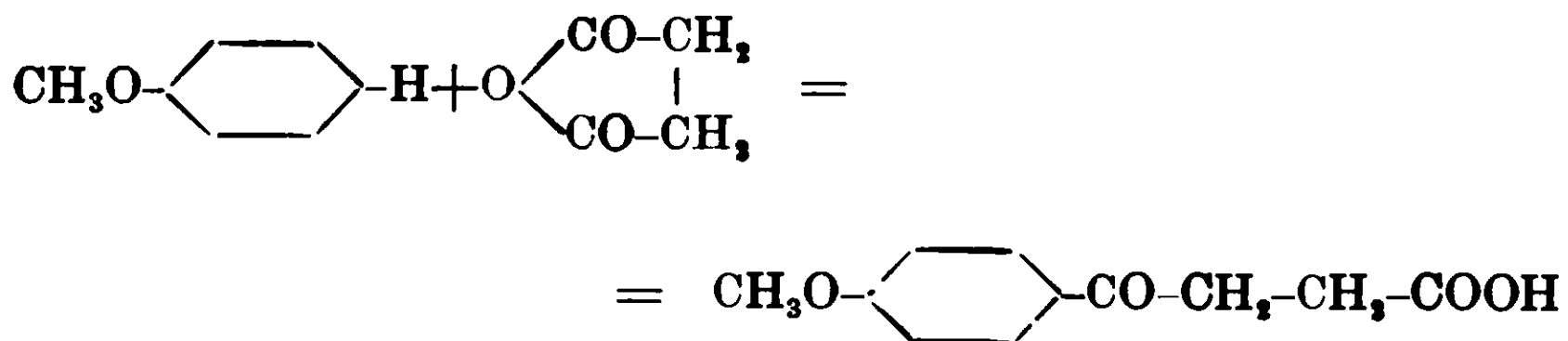
Nella parte sperimentale di questo nostro lavoro noi esporremo le esperienze che abbiamo eseguite e nello stesso tempo descriveremo una serie di derivati metossilici dell'acido benzoil-propionico, che preparammo coll'intenzione di poterli tutti trasformare in derivati della naftalina.

Potemmo avere tali composti condensando l'anidride succinica

cogli eteri metilici di diversi fenoli in presenza di cloruro di alluminio sublimato.

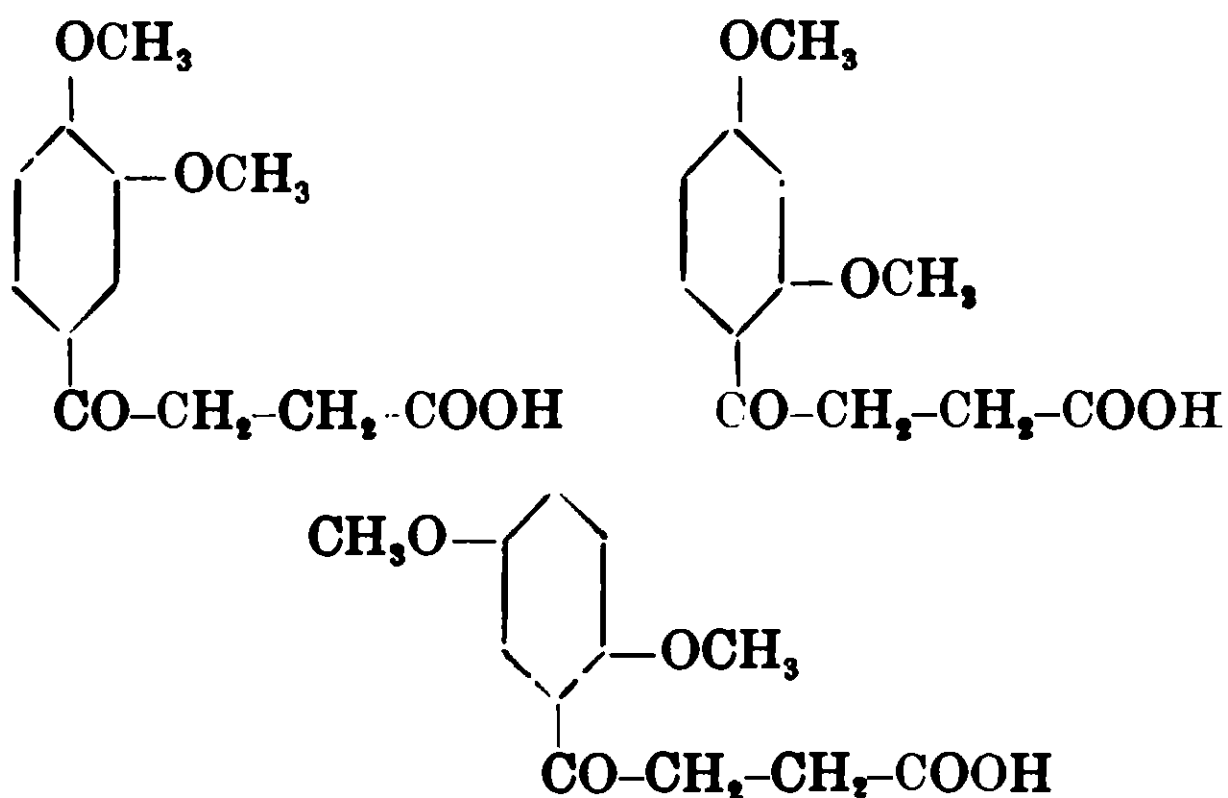
Coll'anisolo, p. es., avviene la reazione seguente:

$$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}H + O\left\langle{CO\text{-}CH_2 \atop CO\text{-}CH_2}\right. =$$

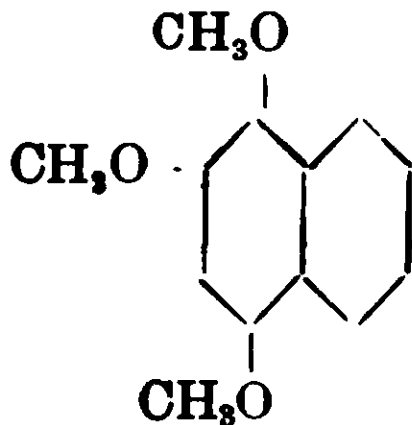
$$= CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

e una reazione simile potemmo compierla cogli eteri dimetilici della pirocatechina, della resorcina e dell'idrochinone, dai quali ottenemmo i tre isomeri:

OCH_3
$-OCH_3$
$CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$

OCH_3
$-OCH_3$
$CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$

CH_3O-
$-OCH_3$
$CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$

Coll'etere trimetilico dell'ossiidrochinone avemmo l'acido 2-4-5-trimetossi-benzoil-propionico [1]:

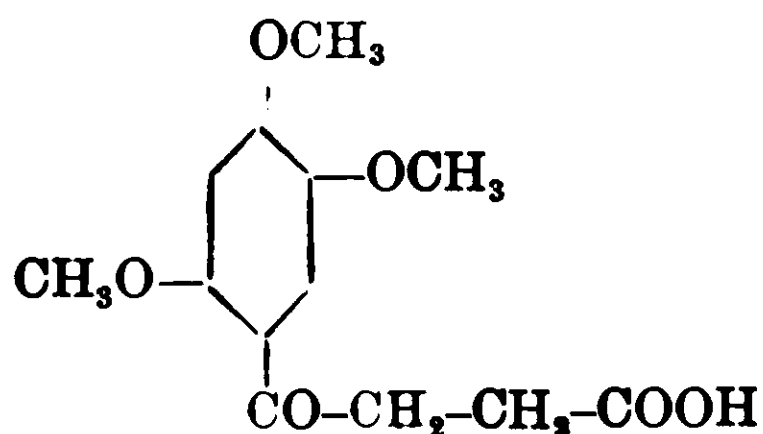
[1] Particolarmente interessante per noi era questo acido, perchè si poteva sperare di trasformarlo in un derivato della naftalina con tre metossili:

CH_3O
CH_3O -
CH_3O

nelle stesse posizioni in cui, secondo le recenti ricerche di Windaus (Chem. Central Blatt, 1911, I, 1637), sono contenuti nella *Colchicina*, l'alcaloide del Colchicum autumnale: e tale derivato della naftalina avrebbe potuto servire di base per la futura ricostruzione sintetica di questo alcaloide.

$$OCH_3$$

$$-OCH_3$$

$$CH_3O-$$

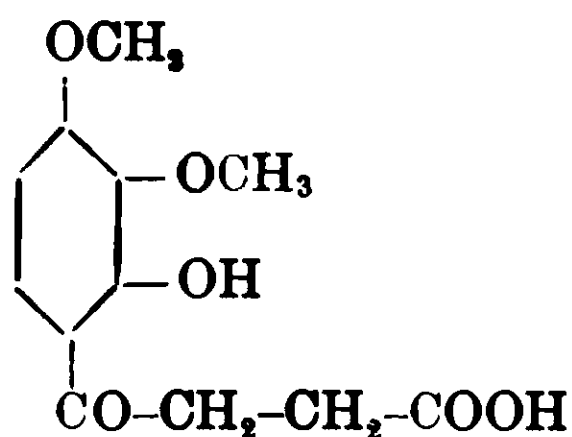
$$CO-CH_2-CH_2-COOH$$

A questo ed ai composti precedenti abbiamo attribuite le formule sopra scritte, perchè da numerosissime altre reazioni eseguite con tali eteri dei fenoli può dedursi con sicurezza che ogni volta che, in presenza di cloruro di alluminio sublimato, entra una catena laterale nell'anisolo prende la posizione para al gruppo metossilico, nel veratrolo (1-2) la posizione 4, nell'etere dimetilico della resorcina (1-3) la posizione 4 e nell' ossiidrochinon-trimetiletere (1-2-4) la posizione 5.

Per condensazione dell'anidride succinica coll'etere trimetilico del pirogallolo ottenemmo invece un acido con proprietà feniche, corrispondente alla formola $C_{12}H_{14}O_6$, al quale crediamo giusto attribuire la costituzione seguente:

$$OCH_3$$

$$-OCH_3$$

$$-OH$$

$$CO-CH_2-CH_2-COOH$$

perchè in tutte le reazioni che si conoscono, colle quali si attacca nella molecola del pirogallolo una catena laterale, questa va sempre in posizione vicinale ai tre ossidrili (o metossili) e mai nella posizione in cui sta unito il carbossile nell'acido gallico.

Nella condensazione però si sarebbe dovuto formare un acido trimetossi-benzoil-propionico: invece, per l'azione saponificante che spesso in simili reazioni esercita il cloruro di alluminio, si è formato un acido ossi-dimetossi-benzoil-propionico; e siccome in tali reazioni è sempre il gruppo metossilico in posizione orto alla catena laterale quello che viene saponificato, crediamo giusto ammettere per questo composto da noi ottenuto la formula sopra scritta di *acido 2-ossi-3-4-dimetossi-benzoil-propionico.*

Se col nostro lavoro dunque non abbiamo potuto raggiungere

lo scopo propostoci di giungere per una nuova via a derivati della naftalina. possiamo almeno descrivere con esattezza la preparazione e le proprietà di una serie di derivati dell'acido benzoil-propionico, i quali per la loro costituzione di acidi γ-chetonici potranno essere utili come prodotti di partenza per altre ricerche sintetiche.

PARTE SPERIMENTALE.

Acido 4-metossi-benzoil-propionico — Gr. 15 di anidride succinica furono mescolati con una soluzione di gr. 24 di anisolo in 50 cc. circa di solfuro di carbonio, e alla mescolanza furono aggiunti poco a poco gr. 27 di cloruro di alluminio sublimato. La reazione cominciò subito con svolgimento di calore e abbondanti fumi di HCl. Dopo aver finito di raggiungere il cloruro di alluminio, la reazione cominciò a procedere più lenta: perciò il palloncino dove avveniva la reazione fu riscaldato leggermente a b. m. a ricadere. La mescolanza dei prodotti sul principio della reazione aveva un colorito verdastro, ma dopo circa tre ore di riscaldamento, il prodotto della reazione era una massa pastosa di colore rosso granato insolubile nel solfuro di carbonio, il quale restava di colore giallognolo.

Quando fu cessato lo sviluppo di HCl (dopo circa tre ore), fu fatto distillare il solfuro di carbonio e poi fu decomposto il residuo con acqua fredda contenente un po' di acido cloridrico Facemmo allora distillare in corrente di vapore l'eccesso di anisolo che non aveva preso parte alla reazione e separammo poi per filtrazione il prodotto che si depositò per raffreddamento.

L'acido anisoil-propionico greggio così ottenuto, fu fatto cristallizzare più volte dall'acqua bollente o dall'alcool diluito. È in aghetti bianchi fusibili a 144-145°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2400 :	CO_2 gr. 0,5580 :		H_2O gr. 0,1284	
Donde per cento Trovato:	C	63,38 :	H	5,94
per $C_{11}H_{12}O_4$ Calcolato:	C	63,46 :	H	5,77

Si scioglie facilmente nell'alcool, nell'acetone e nel cloroformio: poco nel benzolo e nell'etere di petrolio.

Nell'insieme dei suoi caratteri questa sostanza è identica al-

l'acido anisoil-propionico, che Poppenberg [1] aveva preparato prima di noi.

Nell'acido solforico conc. si scioglie a freddo con colorazione leggermente giallastra: lasciata stare a temperatura ordinaria per 2-3 giorni, la soluzione divenne di colore più scuro, ma, aggiungendo poi acqua, si precipitò tutto l'acido anisoil-propionico inalterato.

Provammo allora a riscaldare a b. m la soluzione solforica, che andò colorandosi sempre più in scuro, mentre si sentiva odore di SO_2. Dopo due giorni gettammo il liquido nell'acqua: ma anche in questo caso riottenemmo acido anisoil-propionico inalterato, senza poter notare formazione di un composto di natura fenica.

Un altro tentativo facemmo per trasformare in derivato della naftalina l'acido anisoil-propionico, e cioè riscaldandolo per un'ora a 170°-180° con un egual peso di cloruro di zinco fuso.

Gettando nell'acqua la massa fusa rosso-scura che è il prodotto della reazione, ottenemmo molto acido anisoil-propionico inalterato insieme a piccole quantità di un prodotto resinoso che non presenta però proprietà feniche.

(4-metossi-fenil-)-γ-butirro-lattone — Per preparare questa sostanza furono disciolti gr. 10 di acido anisoil-propionico in una soluzione di idrato sodico e, riscaldando a b. m., furono aggiunti poco a poco gr. 500 di amalgama di sodio al 2 %. Dopo due ore di riscaldamento fu separato il mercurio e acidificato il liquido alcalino, riscaldando poi mezz'ora a b. m. per completare la trasformazione dell'ossiacido in lattone. Si depositò così una sostanza resinosa bianca che fu separata e mantenuta in un essiccatore nel vuoto. Dopo lungo tempo divenne un poco più solida, simile alla cera.

Fonde a circa 45°. Non potemmo però in alcun modo averla cristallizzata e tale da dar garanzia di purezza: perciò non potemmo analizzarla.

Con questo prodotto greggio, che è da ritenersi come il lattone corrispondente all'acido anisoil-propionico, facemmo diversi tentativi per trasformarlo in un derivato della naftalina.

Prima di tutto fu sottoposto alla distillazione secca, sia a pressione ordinaria, sia nel vuoto: in ambedue i casi distilla, insieme

[1] *Poppenberg*, B., **34**, 3257 (1901).

ad acqua, un olio giallastro, ma la maggior parte del lattone si carbonizza e la rendita è assai piccola.

Quest' olio fu trattato con una soluzione diluita di idrato sodico ed estratto con etere, L'etere. fatto distillare, lasciò come residuo una piccola quantità di una sostanza oleosa gialla rossastra con odore di anetolo. che deve essersi formato per eliminazione di CO_2 dal lattone.

Attraverso al liquido alcalino fu poi fatta passare una corrente di CO_2. Dopo avere estratto con etere, questo, distillato. lasciò come residuo una piccolissima quantità di una sostanza solida, non volatile in corrente di vapore, la quale è probabilmente l'etere 7-metilico della 1–7–diossi-naftalina cercata, ma era tanto poco ohe non ci sentimmo incoraggiati a tentare di prepararne di più.

Risultati incerti o negativi avemmo distillando il lattone con P_2O_5 oppure riscaldando la sua soluzione cloroformica con la stessa sostanza disidratante oppure trattandolo, sia a freddo che a caldo, con acido solforico conc.

Etere metilico dell'acido p-metossi-benzoil-propionico — Per preparare questa sostanza facemmo passare per un'ora e mezzo una corrente di acido cloridrico gassoso attraverso ad una soluzione di acido anisoil-propionico nell'alcool metilico. La soluzione satura di HCl fu lasciata stare per circa 12 ore, poi fu fatto distillare l'alcool metilico e il residuo fu ripreso con acqua: rimase indisciolta una massa pastosa rossastra, che dopo poco tempo divenne solida. La sostanza fu purificata facendola cristallizzare più volte dall'acqua bollente oppure dall'alcool per aggiunta di acqua. L'avemmo così in aghetti bianchi fusibili a 46-47°.

La sostanza fu seccata nel vuoto su acido solforico fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,3323	: CO_2 gr.	0,7915 :	H_2O gr.	0.1836
Donde per cento Trovato :	C	64,96 :	H	6,11
per $C_{12}H_{14}O_4$ Calcolato :	C	64,86 :	H	6.30

La sostanza si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio. a caldo si scioglie ancora nell'etere di petrolio.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione rosea:

lasciando stare la soluzione a temperatura ordin., diventa sempre più scura e di colore rosso intenso.

Gettandola nell'acqua dopo 3-4 giorni, si precipita una sostanza bianca che ha tutti i caratteri dell'acido anisoil-propionico. L'acido solforico conc. non aveva fatto altro che saponificare l'etere, senza formar traccie di un derivato della naftalina.

Acido 3-4-dimetossi-benzoil-propionico — Fu preparato nelle stesse condizioni descritte per l'acido anisoil-propionico, impiegando gr. 30 di veratrolo, gr. 20 di anidride succinica, gr. 35 di cloruro di alluminio sublimato e circa 50 cc. di solfuro di carbonio. Il prodotto della reazione che sul principio ha colore rosso scuro, dopo due ore circa di riscaldamento è una massa pastosa violetta Dopo aver distillato il solfuro di carbonio e dopo aver decomposto il residuo con acqua e acido cloridrico, fu fatto distillare in corrente di vapore il veratrolo inalterato: l'acido veratroil-propionico si depositò per raffreddamento.

Il prodotto greggio fu purificato facendolo cristallizzare più volte da una mescolanza calda di 2 p. di acqua e 1 p. di alcool. Per raffreddamento si depositò in aghetti bianchi che raggiunsero il punto di fusione costante 160-161°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,1958	: CO_2 gr.	0,4347 :	H_2O gr.	0,1021
Donde per cento Trovato :	C	60,54 :	H	5,79
per $C_{12}H_{14}O_5$ Calcolato :	C	60,50 :	H	5,88

Si scioglie facilmente nell'alcool, nell'acetone e nel cloroformio, meno nel benzolo. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla.

Ossidato, in soluzione alcalina, con $KMnO_4$, dette acido veratrico (acido 3-4 dimetossi-benzoico) fusibile a 179-180°.

Acido 2-4-dimetossi-benzoil-propionico — La reazione fu eseguita nella maniera sopra indicata per l'acido anisoil-propionico, adoperando gr. 27 di etere dimetilico della resorcina, gr. 18 di anidride succinica, gr. 25 di cloruro di alluminio sublimato e circa 50 cc. di solfuro di carbonio. Il prodotto della reazione è una massa pastosa rossa. Dopo averla decomposta con acqua e acido cloridrico e dopo aver fatto distillare col vapor d'acqua l'eccesso di etere dimetilico della resorcina, fu separato, filtrando, il prodotto

della reazione che a freddo restò indisciolto. Il prodotto greggio fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'acqua bollente finchè raggiunse il punto di fusione costante 146°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2654	: CO_2 gr.	0,5922 :	H_2O gr.	0,1406
Donde per cento Trovato :	C	60,85 :	H	5,88
per $C_{12}H_{14}O_5$ Calcolato :	C	60,50 :	H	5,88

Quest'acido è facilmente solubile nell'alcool, nell'acetone, nel cloroformio: si scioglie a caldo nel benzolo: è quasi insolubile nell'etere di petrolio. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla.

Acido 2-5-dimetossi-benzoil-propionico — Per preparare questa sostanza facemmo reagire gr. 20 di etere dimetilico dell'idrochinone con gr. 15 di anidride succinica, gr. 20 di cloruro di alluminio sublimato e circa 50 cc. di CS_2. Il prodotto della reazione è una massa pastosa rossa aranciata che fu trattata nella maniera descritta per i precedenti composti. Il prodotto greggio della reazione fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'acqua bollente. Aghetti bianchi splendenti fusibili a 99-100°.

La sostanza fu seccata nel vuoto su H_2SO_4 fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2560	: CO_2 gr.	0,5713 :	H_2O gr.	0,1343
Donde per cento Trovato :	C	60,83 :	H	5,82
per $C_{12}H_{14}O_5$ Calcolato :	C	60,50 ;	H	5,88

Si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo, nell'acetone, nel cloroformio, poco nell'etere di petrolio. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla aranciata.

Acido 2-4-5-trimetossi-benzoil-propionico. — La reazione fu eseguita riscaldando a b. m. per circa 2 ore, gr. 20,5 di etere trimetilico dell'ossiidrochinone, gr. 12 di anidride succinica, gr. 14 di cloruro di alluminio sublimato e 50 cc. di solfuro di carbonio. La massa pastosa verde scura che è il prodotto della reazione fu decomposta con acqua e acido cloridrico: dopo aver distillato in corrente di vapore l'eccesso di etere trimetilico dell'ossiidrochinone, si depositò per raffreddamento l'acido trimetossi-benzoil-propionico

che fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'acqua bollente, da cui l'avemmo in aghetti bianchi col punto di fusione costante 168°-169°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0,3186	: CO_2 gr.	0,6800 :	H_2O gr.	0,1735
Donde per cento Trovato:	C	58,20 :	H	6,05
per $C_{13}H_{16}O_6$ Calcolato	C	58,20 :	H	5,97

E' solubile nell'alcool, nell' acetone, nel cloroformio, poco nel benzolo e nell'etere di petrolio. Nell'acido solforico si scioglie con colorazione giallo-verde.

Etere metilico dell'acido 2-4-5-trimetossi-benzoil-propionico — Fu preparato saturando con acido cloridrico gassoso una soluzione dell'acido nell'alcool metilico. Dopo circa 12 ore, separammo per filtrazione il prodotto cristallino (colorato un po' in violaceo) che si era depositato e lo facemmo cristallizzare più volte da molta acqua bollente. Lamelle bianche fusibili a 110°-111°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2200	: CO_2 gr.	0,4783 :	H_2O gr.	0,1286
Donde per cento Trovato :	C	59,30 :	H	6,49
per $C_{14}H_{18}O_6$ Calcolato :	C	59,57 :	H	6.38

Si scioglie facilmente nell'alcool, nell'acetone e nel cloroformio, meno nel benzolo e nell'etere di petrolio.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla chiara. Lasciando stare per 5-6 giorni a temp. ord. la soluzione solforica e versandola poi nell'acqua si precipita l'acido 2-4-5-trimetossi-benzoil-propionico: non si forma traccia di un derivato della naftalina.

Acido-2-ossi-3-4-dimetossi-benzoil-propionico. — La reazione fu eseguita nelle condizioni precedentemente descritte per l'acido anisoil-propionico. facendo reagire insieme gr. 60 di etere trimetilico del pirogallolo, gr. 30 di anidride succinica, gr. 45 di cloruro di alluminio sublimato e 100 cc. di solfuro di carbonio.

Dopo aver riscaldato a b. m. per 3-4 ore, facemmo distillare il solfuro di carbonio e decomponemmo con acqua e acido cloridrico la massa pastosa rossa scura che è il prodotto della reazione. Dopo aver estratto tutto con etere, la soluzione eterea fu agitata

oon una soluzione diluita di idrato sodico: così nell'etere restò disciolto l'eccesso di etere trimetilico del pirogallolo.

Nella soluzione alcalina di colore rosso scuro facemmo passare una corrente di CO_2 ed estraemmo poi con etere che disciolse soltanto una piccola quantità di un prodotto oleoso rosso scuro, di cui non ci siamo occupati.

La soluzione alcalina infine fu acidificata con aoido solforico il quale fece precipitare una sostanza giallastra. Facendo cristallizzare nell'acqua bollente questo prodotto greggio della reazione, restò nelle acque madri un po' di acido succinico mentre si depositò ben cristallizzato l'acido ossi-dimetossi-benzoil-propionico.

Questo fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'acqua calda oppure anche dal benzolo bollente. Aghetti bianchi fusibili a 152°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata:

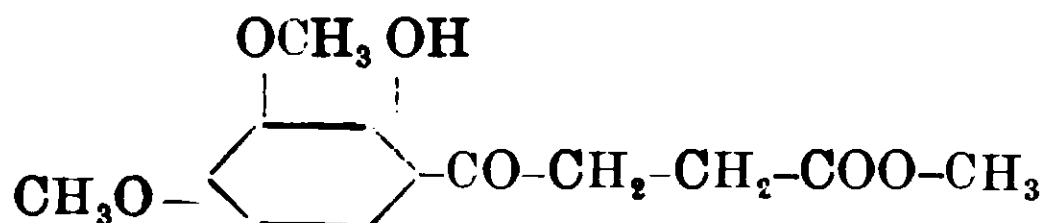
Sostanza gr. 0,3211	: CO_2 gr.	0,6684 :	H_2O gr.	0.1604
Donde per cento Trovato:	C	56,77 :	H	5,55
per $C_{12}H_{14}O_6$ Calcolato :	C	56,69 :	H	5,51

Quest'acido è solubile nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio nell'acetone, poco nell'etere di petrolio.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla, che col riscaldamento diventa rossa scura.

In soluzione acquosa dà con cloruro ferrico una colorazione rossa.

Molti tentativi facemmo per eterificare l'ossidrile fenico contenuto in questa sostanza, ma tutti rimasero senza risultato, certamente per l'influenza sterica che sull'ossidride libero esercitano i due gruppi in posizione orto ad esso cioè il gruppo metossilico da una parte e la catena laterale dall'altra. Mentre per azione del solfato dimetilico sulla soluzione alcalina dell'acido ossi-dimetossi-benzoil-propionico, si riottiene tutto l'acido inalterato, per azione del ioduro di metile si ha invece l'etere metilico del carbossile che fra poco descriveremo:

$$CH_3O-C_6H_2(OCH_3)(OH)-CO-CH_2-CH_2-COO-CH_3$$

Questo etere che si fonde a 105°-106° non solo mostra ancora caratteri di fenolo (dà colorazione rossa con cloruro ferrico) ma viene facilmente saponificato per riscaldamento con una soluzione di KOH. Per aggiunta di HCl al liquido alcalino, si deposita l'acido 2-ossi-3-4-dimetossi-benzoil-propionico fusibile a 152°.

Etere metilico dell'acido 2-ossi 3-4-dimetossi-benzoil-propionico — L'ottenemmo, come abbiamo accennato prima, per azione del ioduro di metile in eccesso e KOH sulla soluzione dell'acido nel-l'alcool metilico.

Lo preparammo ancora saturando con HCl gassoso una soluzione del medesimo acido nell'alcool metilico. Dopo raffreddamento della soluzione satura di HCl. cominciò a depositarsi l'etere in magnifici prismi scolorati fusibili a 106°.

Dall'acqua bollente si ha cristallizzato in aghetti bianchi fusibili a 106°.

La sostanza fu seccata nel vuoto su H_2SO_4 fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2160	:	CO_2 gr.	0,4609 :	H_2O gr.	0,1146
Donde per cento Trovato :		C	58,16 :		H 5,90
per $C_{13}H_{16}O_6$ Calcolato	:	C	58,20 :		H 5,96

Si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo, nell'acetone, nel cloroformio, poco nell'etere di petrolio. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verdastra.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

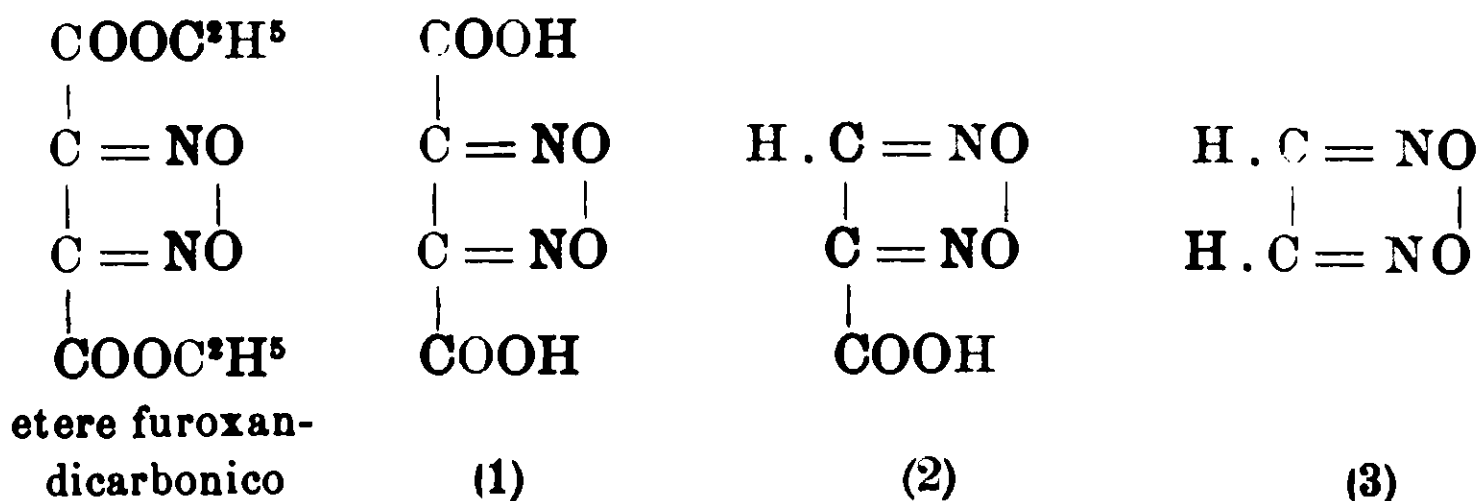
Per la costituzione degli acidi fulminurici.

Nota III di C. ULPIANI.

(Giunta il 29 agosto 1911).

Demolizione dell'etere furoxan-dicarbonico.

In una memoria pubblicata negli annali di Liebig (Vol. 347, pag. 233 - 7 marzo 1906) « sulla costituzione dell'acido fulminico » il Iovitschitsch descrive un suo processo di demolizione graduale dell'etere furoxan-dicarbonico giungendo ai seguenti prodotti:

$$\begin{array}{cccc}
COOC^2H^5 & COOH & & \\
| & | & & \\
C=NO & C=NO & H.C=NO & H.C=NO \\
|\quad\ | & |\quad\ | & |\quad\ | & |\quad\ | \\
C=NO & C=NO & C=NO & H.C=NO \\
| & | & | & \\
COOC^2H^5 & COOH & COOH & \\
\text{etere furoxan-dicarbonico} & (1) & (2) & (3)
\end{array}$$

Antecedentemente a questo lavoro in due Note « sulla Costituzione degli acidi fulminurici » io aveva descritto un analogo processo di demolizione graduale dell'etere furoxan-dicarbonico ed era giunto a prodotti analoghi a quelli del Iovitschitsch. Poichè il Iovitschitsch non fa alcuna menzione dei miei due precedenti lavori, avendo ripreso dopo parecchi anni lo studio dell'argomento, sono costretto a reclamare la priorità in questo indirizzo non già per i risultati sperimentali. inquantochè i risultati del Iovitschitsch sono sostanzialmente diversi dai miei [1]. ma, sopratutto, per la motivazione teorica della ricerca.

Fin dal 1905 [2] io avevo per il primo ottenuto e identificato l'acido fulminurico di Liebig fra i prodotti della demolizione dell' etere furoxan-dicarbonico e terminavo il mio lavoro colle seguenti parole. « Come conclusione di questo mio

[1] I prodotti ottenuti dal Iovitschitsch sono analoghi, ma non identici ai miei. Circa al prodotto a 3 at. di carbonio $H(C^2N^2O^2)COOH$ io ho potuto ottenerlo soltanto come sale di bario, non essendomi stato possibile liberare l'acido corrispondente, perchè questo allo stato libero si decompone immediatamente in $H^2(C^2N^2O^2)CO^2$. Invece l'acido $H(C^2N^2O^2)COOH$ di Iovitschitsch è stabile ed egli l'ottiene acidificando la soluzione del suo sale sodico ed estraendo con etere: svaporando l'etere Iovitschitsch ottiene il suo acido come uno sciroppo giallo, che nell'essiccatore si trasforma in una massa gommosa. Similmente il mio prodotto a 2 atomi di C. $H^2(C^2N^2O^2)$ non è identico a quello di Iovitschitsch perchè io non ho potuto prepararne che sali monobasici, mentre Iovitschitsch ottiene soltanto il sale $Ag^2C^2N^2O^2$.

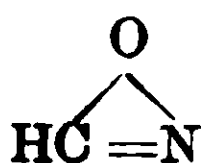
E' da notare che il Iovitschitsch non ottiene prodotti cristallizzati e che i prodotti da lui analizzati sono soltanto sali di Ag ottenuti per precipitazione frazionata. La composizione chimica dei prodotti è stabilita soltanto dietro determinazioni d'Ag: soltanto in un caso si determina l'N e col metodo di Kjeldhal. Per nessun prodotto si è determinato il C e l'H.

Anche il Wieland (ann. **367**, pag. 60) (1909) nella critica che fa del lavoro del Iovitschitsch esclude nel modo il più assoluto che i prodotti del Iovitschitsch possano essere ottenuti nella maniera da lui descritta.

[2] Gazz. chim. ital., XXXV, II, pag. 7.

primo lavoro su questo argomento fo rilevare come l'aver ottenuto le sostanze fulminuriche per azione dell'ammoniaca sul dinitroso-perossido dell'etere succinico rende molto limitate le formole di struttura, che a queste sostanze possono venire assegnate. Finora questi composti erano stati ottenuti per azione degli acidi sui fulminati, ossia per polimerizzazione dell'acido fulminico e si comprende come sulla scorta di questa genesi fossero e siano possibili le più svariate combinazioni atomiche. Ora invece le formole eterocicliche di Ehrenberg in cui gli atomi di carbonio sono legati per mezzo dell'ossigeno non possono più essere mantenute e per quanto si riferisce ai tre atomi d'azoto uno di questi deve certamente essere sotto forma di amidogene (probabilmente appartenente a un gruppo amidico, prodotto dall'azione dell'ammoniaca su un carbossietile dell'etere di Cramer) mentre gli altri due atomi o debbono essere sotto forma di anello gliossim-perossido o sotto forme derivate da questo anello ».

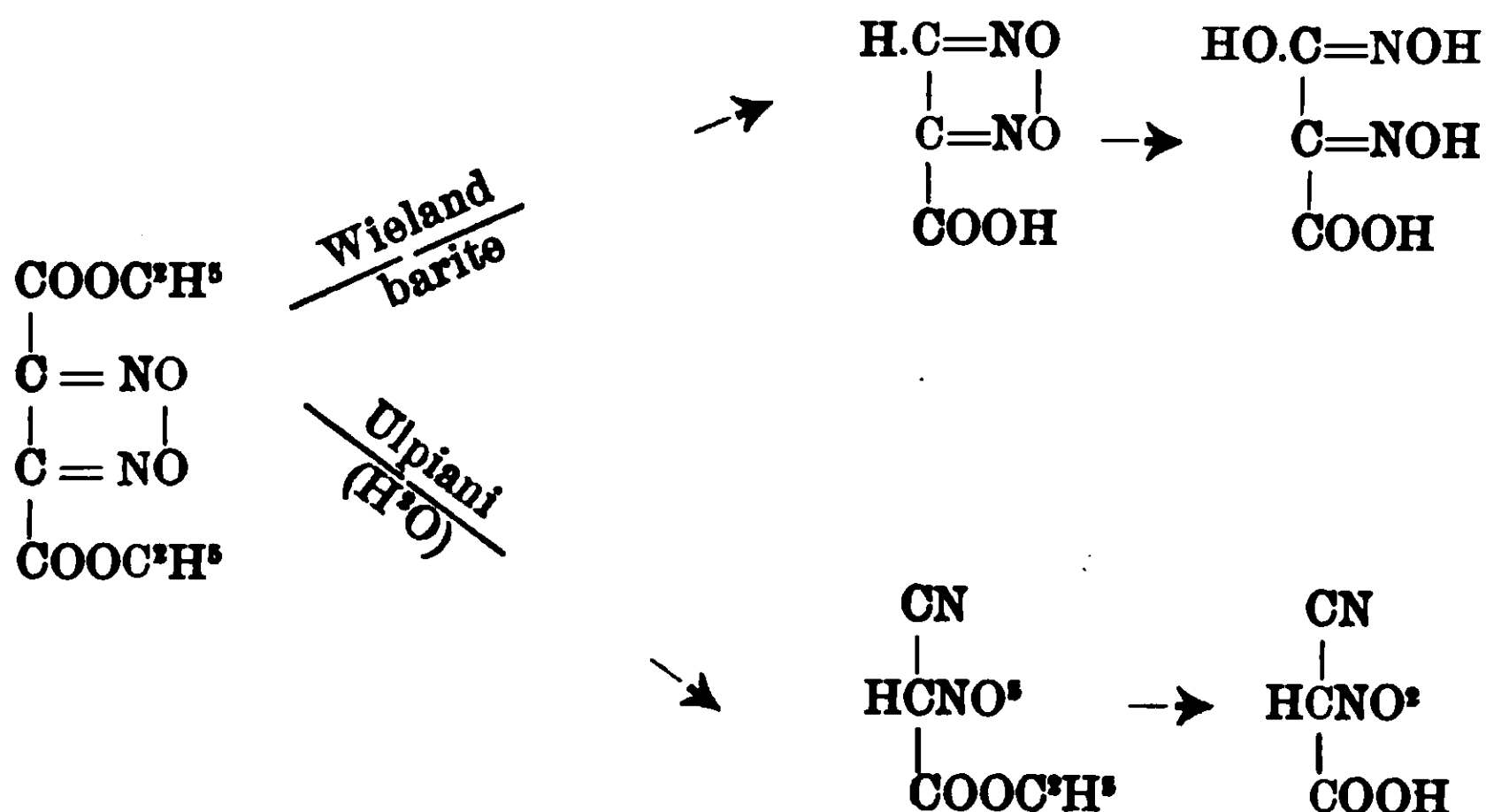
Nella II nota poi sulla « Costituzione degli acidi fulminurici » [1] io ho descritto dettagliatamente le sostanze fulminuriche, che si ottengono per azione dell'acqua bollente sull'etere furoxan-dicarbonico e sulla sua amide e concludeva la mia conferenza accennando, in seguito alle relazioni trovate, alla possibilità che all'acido fulminico potesse assegnarsi la formola nitrosa $H.C{\equiv}N{=}O$, invece che la isonitrosa di Nef $C = NOH$, formola nitrosa, che recentemente il Wieland ha formulato come nitril-ossido

$$\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ HC = N \end{array}$$

Tre anni dopo la pubblicazione dei miei lavori anche il Wieland ha intrapreso lo studio del medesimo argomento pubblicando dopo il 1° lavoro d'indole generale sulla « Costituzione dei gliossimperossidi » [2] un 2° lavoro « sulla demolizione dell'etere furoxan-dicarbonico » [3] e un 3° « sul comportamento dell'etere furoxan dicarbonico di fronte all'ammoniaca e alle amine » [4]. Nella

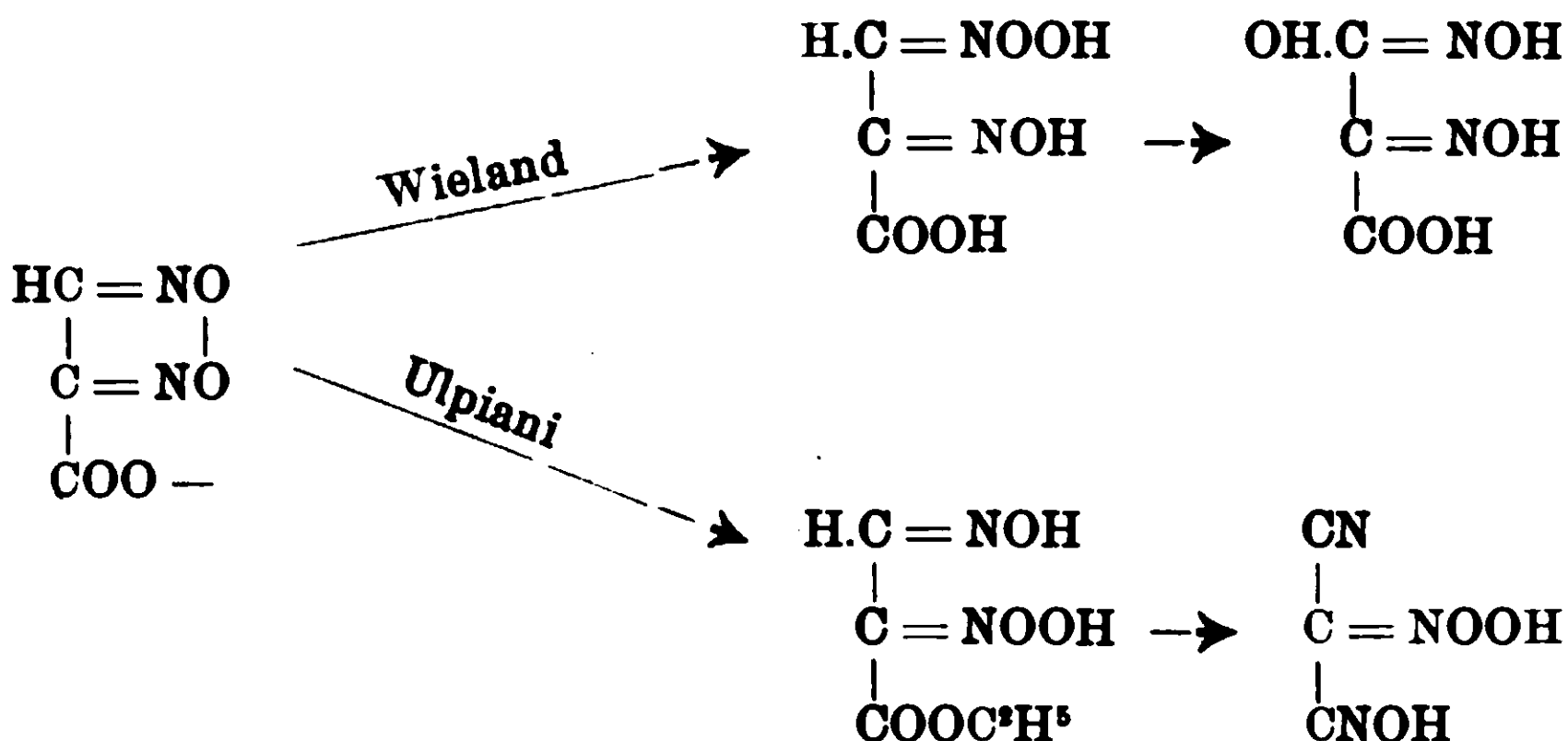
(1) Rend. Soc. Chim. di Roma. Seduta 26 novembre 1905.
(2) Ann. 358, 36.
(3) Ann. 367, 52.
(4) Ann. 367, 80.

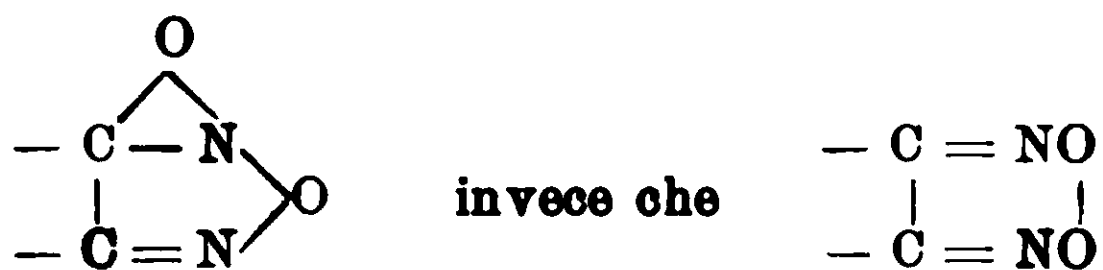
mia prima nota io aveva appunto trattato il comportamento dell'etere furoxan-dicarbonico di fronte all'ammoniaca, mentre nella seconda nota avevo studiato la demolizione sia dell'etere che dell'amide giungendo da prodotti a 4 atomi di carbonio a prodotti a 3 e 2 atomi di carbonio. Il Wieland dei miei risultati sperimentali pone in evidenza soltanto la formazione di acido fulminurico e si dispensa dal menzionare o discutere il resto, rimanendo in attesa della pubblicazione integrale del mio lavoro (leider steht bis ietzt noch immer die Publication der experimentellen Belege aus). Invero la mia seconda nota presentata alla Società Chimica di Roma nella seduta del 26 novembre 1905 e riassunta nei Rendiconti ha carattere di comunicazione preliminare, ma in essa sono dettagliatamente descritte tutte le condizioni sperimentali in cui furono ottenuti i miei prodotti, le loro proprietà e le loro formule: mancano soltanto i dati analitici, perchè non era allora nelle consuetudini della Società la pubblicazione nei Rendiconti dei dati analitici. In seguito per una orientazione fondamentalmente diversa data ai miei studi, dovetti improvvisamente abbandonare questo campo di ricerche, che soltanto oggi posso riprendere.

I metodi seguiti recentemente dal Wieland nella prima demolizione dell'etere furoxan-dicarbonico, ossia nella eliminazione di un solo carbossietile dell'etere, sono diversi dai miei, inquantochè egli impiega (1909) la barite caustica, mentre io impiegai (1905) l'azione prolungata per più giorni dell'acqua bollente: purtuttavia il meccanismo della demolizione deve ritenersi identico ed essere riferito ad una azione idrolitica; ciononostante i prodotti ottenuti dal Wieland sono diversi dai miei. Il Wieland impiegando la barite in quantità calcolata ottiene l'acido furoxan-mono-carbonico e colla barite in eccesso l'acido nitroso-malonidrossammico, mentre io sono giunto per azione dell'acqua bollente direttamente all'etere nitro-cianacetico e da questo colla barite al sale di bario dell'acido nitro-cianacetico.

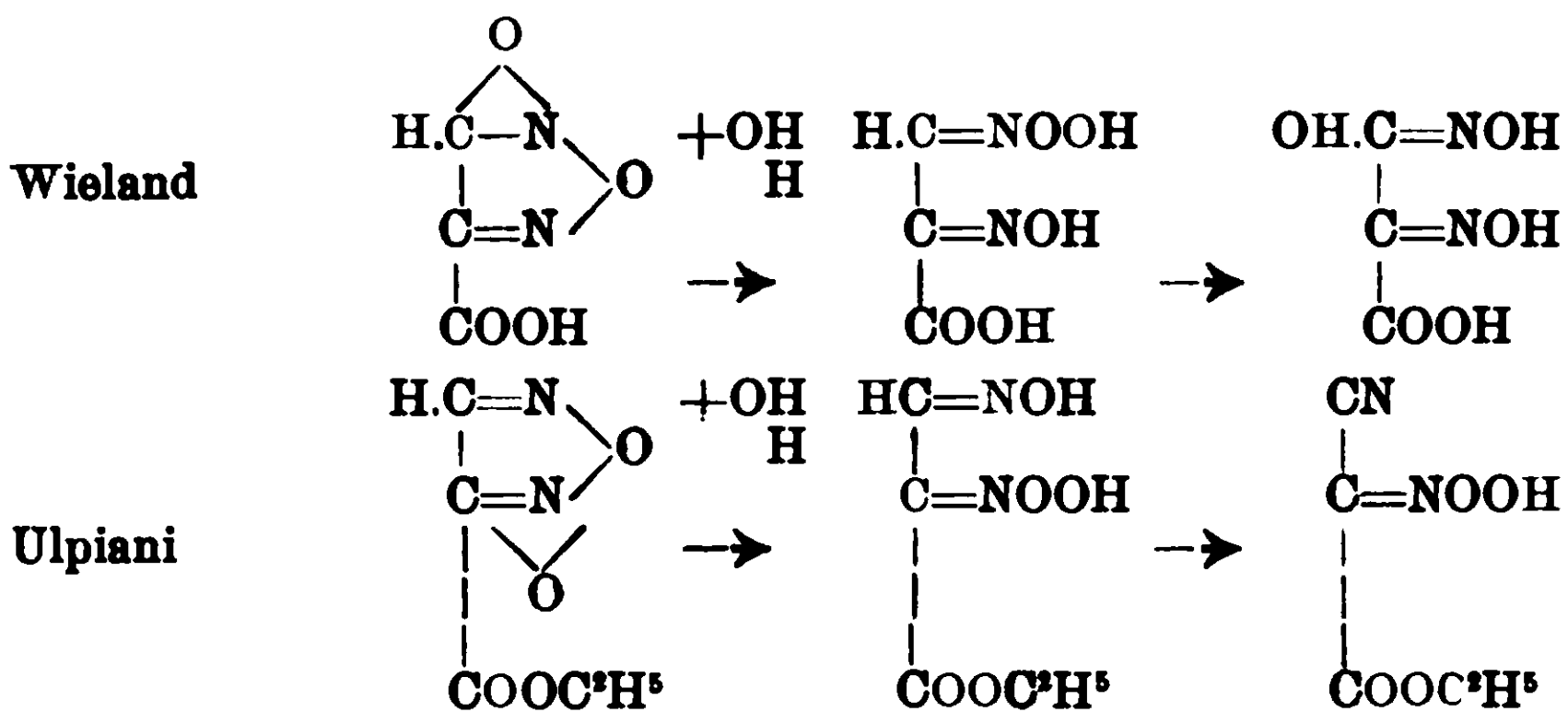
$$\begin{array}{c} COOC^2H^5 \\ | \\ C=NO \\ | \quad | \\ C=NO \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} \quad \begin{array}{l} \xrightarrow[\text{barite}]{\text{Wieland}} \begin{array}{c} H.C=NO \\ | \quad | \\ C=NO \\ | \\ COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} HO.C=NOH \\ | \\ C=NOH \\ | \\ COOH \end{array} \\ \\ \xrightarrow[(H^2O)]{\text{Ulpiani}} \begin{array}{c} CN \\ | \\ HCNO^2 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CN \\ | \\ HCNO^2 \\ | \\ COOH \end{array} \end{array}$$

Questa differenza di risultati è tanto più sorprendente, inquantochè il meccanismo della demolizione è analogo. Il Wieland, per interpretare la formazione dell'acido isonitroso-malonidrossammico invoca quel meccanismo d'idratazione e disidratazione dell'anello gliossim-perossido, già invocato dall'Angeli [1] per illustrare la trasformazione isoxazolinica di alcuni furoxani e fa derivare l'acido isonitroso-malon-idrossammico dall'idratazione dell'acido furoxanmonocarbonico. Io ammetto col Wieland, che il 1° termine della demolizione sia sempre in ambo le serie l'acido e rispettivamente l'etere furoxan-monocarbonico e che in 2° tempo si abbia l'idratazione di questo: soltanto, a differenza del Wieland per spiegare come si formino due serie di composti diversi, sono costretto ad ammettere che la idratazione avvenga nelle due serie in modo diverso e, precisamente in modo, che l'H e l'OH dell'acqua si addizionino inversamente al C centrale e al C terminale sicchè si formerebbero due nitrossime diverse. Nella serie dei miei composti la nitrossima per disidratazione del gruppo ossimidico terminale passerebbe ad etere nitro-cianacetico, mentre nella serie di Wieland il gruppo isonitrico terminale subirebbe quella interessante trasposizione molecolare, che già fin dal 1902 il Ferretti ed io abbiamo illustrato nel caso della nitroacetamide [2] e che porta alla trasformazione del gruppo isonitrico in gruppo acido idrossammico.

(1) Gazz. chim. ital., 24 (II) p. 63 (1894).
(2) Gazz. chim. ital. 32 (I) pag. 205.

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & \text{H.C} = \text{NOOH} & & \text{OH.C} = \text{NOH} \\
 & \nearrow^{\text{Wieland}} & \text{C} = \text{NOH} & \rightarrow & \text{C} = \text{NOH} \\
\text{HC} = \text{NO} & & \text{COOH} & & \text{COOH} \\
\text{C} = \text{NO} & & & & \\
\text{COO} - & \searrow_{\text{Ulpiani}} & \text{H.C} = \text{NOH} & & \text{CN} \\
 & & \text{C} = \text{NOOH} & \rightarrow & \text{C} = \text{NOOH} \\
 & & \text{COOC}^2\text{H}^5 & & \text{CNOH}
\end{array}
$$

Volendo poi adottare per il gruppo furoxano la forma asimmetrica proposta dal Wieland invece che quella di anello gliossimperossido allora bisogna necessariamente ammettere l'esistenza

$$
\begin{array}{c}
\text{O} \\
- \text{C} - \text{N} \\
| \qquad \rangle \text{O} \\
- \text{C} = \text{N}
\end{array}
\quad \text{invece che} \quad
\begin{array}{c}
- \text{C} = \text{NO} \\
| \qquad | \\
- \text{C} = \text{NO}
\end{array}
$$

di due forme isomeriche per l'acido monofuroxan-carbonico, con che viene perfettamente spiegata la formazione di acido isonitroso malonidrossamico nel caso di Wieland e quella dell'etere nitrocianoacetico nel mio caso.

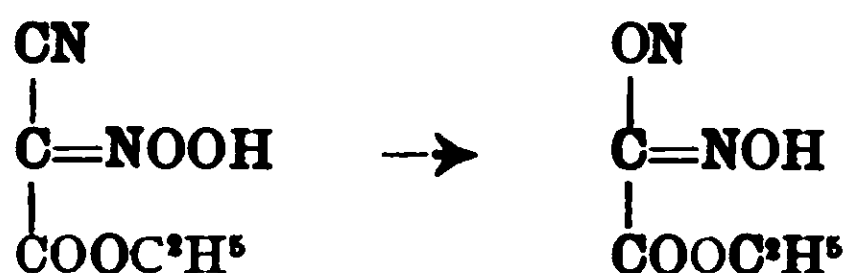
$$
\text{Wieland} \quad
\begin{array}{c}
\text{O} \\
\text{H.C} - \text{N} \\
| \qquad \rangle \text{O} \\
\text{C} = \text{N} \\
| \\
\text{COOH}
\end{array}
\;
\begin{array}{c}
+\text{OH} \\
\text{H} \\
\rightarrow
\end{array}
\;
\begin{array}{c}
\text{H.C}=\text{NOOH} \\
| \\
\text{C}=\text{NOH} \\
| \\
\text{COOH}
\end{array}
\;\rightarrow\;
\begin{array}{c}
\text{OH.C}=\text{NOH} \\
| \\
\text{C}=\text{NOH} \\
| \\
\text{COOH}
\end{array}
$$

$$
\text{Ulpiani} \quad
\begin{array}{c}
\text{H.C}=\text{N} \\
| \qquad \rangle \text{O} \\
\text{C}=\text{N} \\
| \diagdown \diagup \\
| \;\; \text{O} \\
| \\
\text{COOC}^2\text{H}^5
\end{array}
\;
\begin{array}{c}
+\text{OH} \\
\text{H} \\
\rightarrow
\end{array}
\;
\begin{array}{c}
\text{HC}=\text{NOH} \\
| \\
\text{C}=\text{NOOH} \\
| \\
\text{COOC}^2\text{H}^5
\end{array}
\;\rightarrow\;
\begin{array}{c}
\text{CN} \\
| \\
\text{C}=\text{NOOH} \\
| \\
\text{COOC}^2\text{H}^5
\end{array}
$$

In definitiva la serie dei composti di Wieland è caratterizzata dal fatto che nel C centrale α si ha un gruppo-ossimidico mentre si ha un aggruppamento acido-idrossammico nel C terminale β: rispettivamente nei miei composti si ha un gruppo nitro e un gruppo

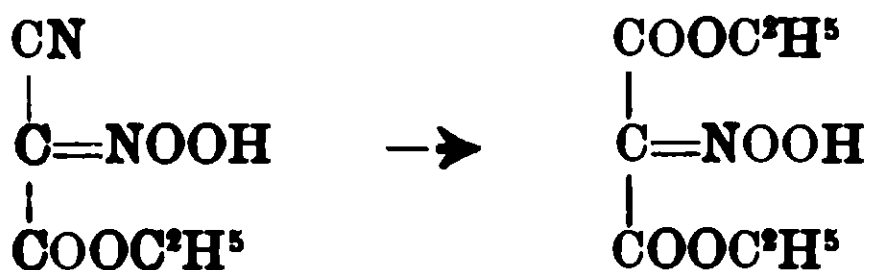
ciano. La serie di Wieland, conseguentemente alla presenza dell'aggruppamento acido idrossammico, dà le reazioni del cloruro ferrico e dell'acetato di rame, reazioni che sono affatto negative nei miei composti. Del resto io non credo, che nell'azione della barite sull'etere furoxan-dicarbonico si formi esclusivamente il tipo d'idratazione oximido-idrossammico come non ammetto, che nell'azione prolungata dell'acqua bollente la reazione vada completamente nel senso della formazione di un tipo ciano-nitrico. Anzi per mio conto ho osservato che le acque madri sciroppose della preparazione dell'etere ammonio-nitro-cianacetico danno la reazione del cloruro ferrico e dell'acetato di rame, il che fa presumere, che in esse possano essere presenti i composti descritti dal Wieland. Probabilmente in ambo i casi la reazione decorre nelle due direzioni: dipende soltanto dalle diverse condizioni tecniche dell'esperienza, se impiegando o la barite o l'acqua bollente nella demolizione, è stato possibile isolare e portare all'analisi rispettivamente l'acido isonitroso-malon-idrossammico o l'etere nitro-cianacetico.

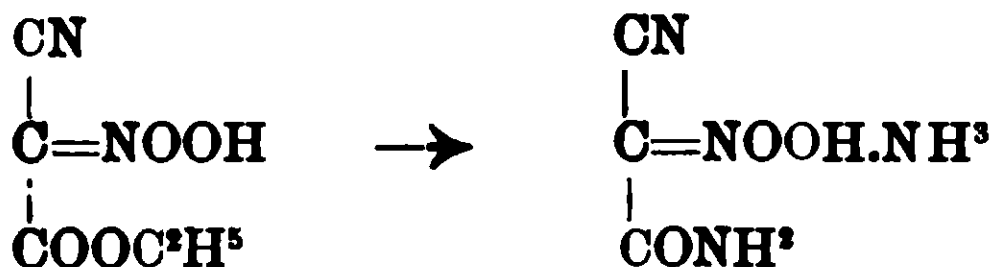
Che il composto da me ottenuto per la semplice ebollizione con acqua dell'etere furoxan-dicarbonico sia effettivamente l'etere nitro-cianacetico, è fuori di dubbio. Prima ancora, che a me fosse nota la preparazione del sale potassico dell'etere nitro-cianacetico fatta recentemente da Conrad e Schulze [1] per ossidazione con permanganato potassico dell'etere isonitroso-cianacetico, io aveva accumulato un gran numero di prove, che ponevano fuori di ogni dubbio la sua costituzione. Riassumo le principali.

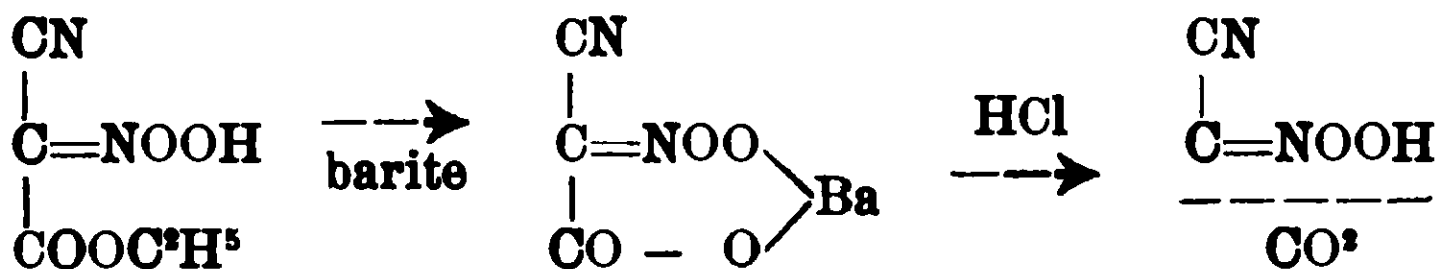
1. L'etere nitro-cianacetico trattato con amalgama di sodio dà per riduzione l'etere isonitroso cianacetico

$$\begin{array}{l}CN\\ |\\ C{=}NOOH\\ |\\ COOC^2H^5\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CN\\ |\\ C{=}NOH\\ |\\ COOC^2H^5\end{array}$$

2. Sciogliendo l'etere nitrocianacetico nell'alcool e facendo passare nella soluzione una corrente di acido cloridrico gazoso e secco si ha trasformazione integrale in etere nitromalonico

(1) Ber. **42**, pag. 735 (1909).

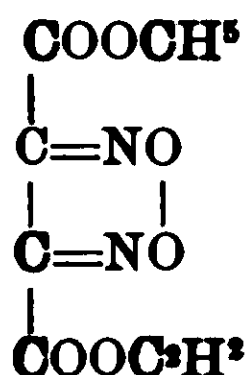
$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}NOOH \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} COOC^2H^5 \\ | \\ C{=}NOOH \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

3. Lasciando stare a contatto per molte ore l'etere nitrocianacetico con ammoniaca acquosa concentrata si ha trasformazione integrale in fulminurato d'ammonio

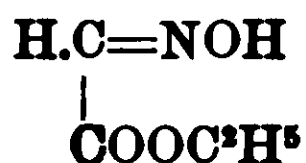
$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}NOOH \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}NOOH.NH^3 \\ | \\ CONH^2 \end{array}$$

4. Saponificando l'etere nitrocianacetico con la barite e poi trattando il sale di bario, che così si forma con HCl diluito si ha sviluppo quantitativo di anidride carbonica e formazione di nitroaceto-nitrile

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}NOOH \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} \quad \xrightarrow[\text{barite}]{} \quad \begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}NOO \\ | \\ CO - O \end{array} \!\!\!> Ba \quad \xrightarrow{HCl} \quad \begin{array}{c} CN \\ | \\ C{=}NOOH \\ \hline CO^2 \end{array}$$

La formazione di etere nitro malonico e di nitro-aceto-nitrile in condizioni, in cui non può verificarsi alcuna azione ossidativa dimostra, che nel C di mezzo dell'etere da me ottenuto si ha un gruppo NO^2, a differenza dei composti di Wieland, in cui si ha un gruppo ossimidico. Così pure la trasformazione quantitativa del mio etere in fulminurato d'ammonio, essendo universalmente accettata per l'acido fulminurico di Liebig la formola di nitrocianacetamide, pone fuori di ogni dubbio, che il rapporto fra il mio etere e l'acido fulminurico è quello di un etere colla sua amide.

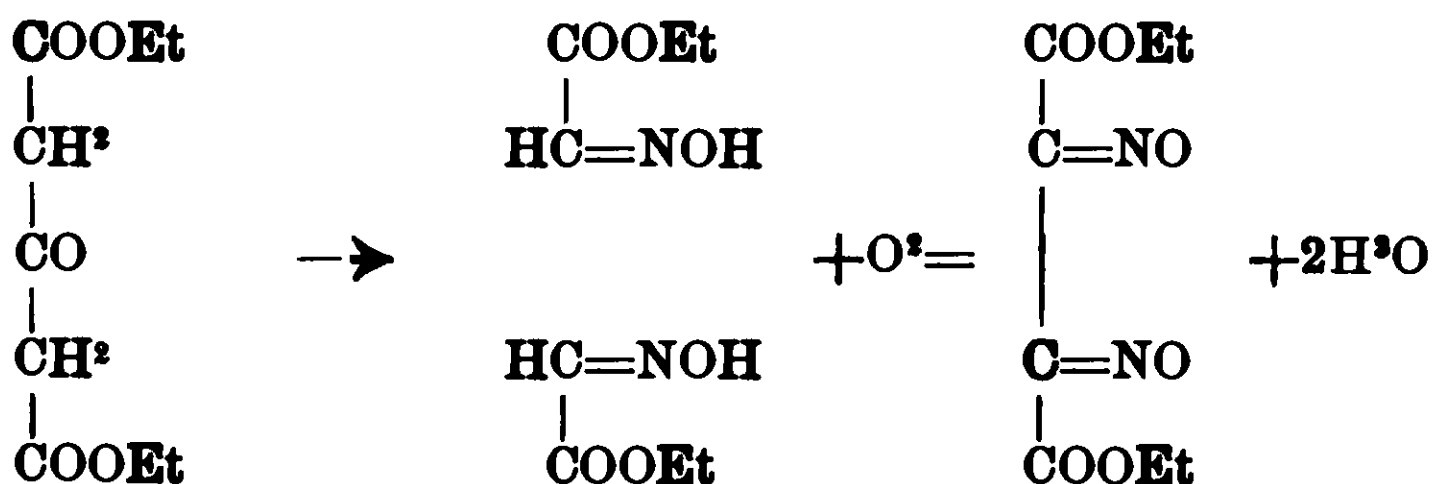
I.

Preparazione dell'etere furoxan-diearbonico (dinitroso-perossido o gliossim-perossido dell'etere succinico ÷ etere azdioxazin-dicarbonico).

$$\begin{array}{l} COOCH^5 \\ | \\ C{=}NO \\ |\quad\ | \\ C{=}NO \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

L'etere furoxan-dicarbonico fa preparato per la prima volta nel 1884 dal Pröpper [1] nel Laboratorio di Hantzsch per azione dell'acido nitrico fumante sull'etere acetacetico. Malgrado il contenuto d'idrogeno che tale composto presentò costantemente più basso del calcolato all'analisi, il Pröpper gli assegnò la formula di etere isonitroso-acetico

$$\begin{array}{l} H.C{=}NOH \\ \quad | \\ \quad COOC^2H^5 \end{array}$$

formula errata e che poi nello stesso Laboratorio (1892) fu corretta dal Cramer [2] in quella di gliossim-perossido dell'acido succinico oggi universalmente accettata dopo la preparazione che ne fece il Beokh [3] per ossidazione dell'etere diossimido-succinico.

In seguito [4] Bernardini ed io, ottenemmo il medesimo composto dall'etere aceton-dicarbonico e ne illustrammo il meccanismo di formazione ammettendo che in primo tempo contemporaneamente alla fuoriuscita del CO (CO-Abspaltung) si ha la formazione dell'etere ossimido-acetico che poi per ossidazione dà luogo al gliossim-perossido.

$$\begin{array}{l} COOEt \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOEt \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COOEt \\ | \\ HC{=}NOH \\ \\ \\ HC{=}NOH \\ | \\ COOEt \end{array} + O^2 = \begin{array}{l} COOEt \\ | \\ C{=}NO \\ | \\ | \\ C{=}NO \\ | \\ COOEt \end{array} + 2H^2O$$

(1) Ann. 222, pag. 46.
(2) Ber. XXV. 716.
(3) Ber. XXX, 155 (1897).
(4) Gazz. chim. ital. XXXV pag. (2) (1905).

Notevoli pure per l'intelligenza del meccanismo di formazione di questo etere sono la sintesi fattane dal Iovitschtsch [1] dall'etere aceto-nitrolico e quella del Wieland [2] dall'etere cloro ossimido-acetico.

Il miglior metodo per ottenerlo è quello di far gocciolare a poco a poco l'etere aceto acetico contenuto in una buretta nel doppio del suo peso di acido nitrico fumante e rosso e non inversamente, come praticava il Pröpper, perchè in questo caso la reazione ad un certo punto diventa tumultuosa e si hanno forti perdite con pericolo anche dell'operatore.

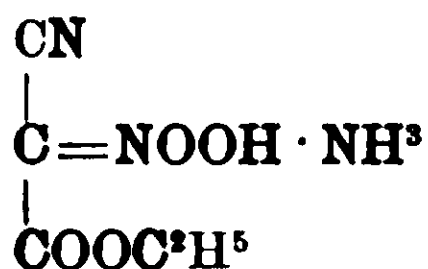
Finita l'operazione si versa il tutto in un largo separatore pieno a metà di acqua, si agita e si aspetta che l'etere venga a raccogliersi al fondo come un olio pesante di colore leggermente ambrato. Si ripete più volte il lavaggio con acqua e si ha così l'etere abbastanza puro per i suoi usi ordinari quali la preparazione della diamide etc.

Volendo distillarlo nel vuoto è bene seguire il suggerimento di Bouveault, ossia 'avario con una soluzione di carbonato sodico che asporta un po' di etere di-nitro-acetico che si forma nella reazione. Trattato secondo Bouveault esso distilla a circa 160° a 15 mm. di pressione.

II.

Azione dell'acqua bollente sull'etere furoxan-dicarbonico —➤ Etere nitrocianacetico.

Sale ammonico dell'etere nitro-cianacetico.

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}NOOH \cdot NH^3 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

100 grammi di etere furoxan-dicarbonico con circa due litri d'acqua distillata sono posti in un pallone della capacità di circa 4 litri. Il pallone montato sopra un bagno di sabbia e munito di un refrigerante a ricadere è mantenuto all'ebollizione per l'intera

[1] Ber. XXVIII. 1216, 2684.
[2] Ber. XXXX. 1675.

giornata. La mattina seguente si decanta l'acqua dall'etere ancora indisciolto che rimane raccolto nel fondo del recipiente; si aggiunge altrettanta acqua e si mantiene di nuovo il tutto all'ebollizione per l'intera giornata. Questa operazione va ripetuta per 4 o 5 giorni, dopo di che tutto l'etere ordinariamente entra in soluzione.

Le acque di color giallognolo vengono intanto evaporate dopo neutralizzazione con ammoniaca. Quando il tutto è concentrato a piccolo volume si lascia raffreddare; così il liquido si rapprende in una massa cristallina che si filtra alla pompa.

Per purificare il prodotto si spappola in alcool la massa cristallina ottenuta e si porta il tutto all'ebollizione; il nuovo prodotto si scioglie nell'alcool mentre restano indisciolte discrete quantità di ossalato ammonico che si sono formate nella reazione.

Distillando la maggior quantità dell'alcool il nuovo prodotto cristallizza e viene poi purificato ulteriormente per cristallizzazione dell'acqua in cui è molto più solubile a caldo che a freddo. È molto conveniente aggiungere alle acque concentrate e calde una discreta quantità di acido cloridrico concentrato, circa il $^1/_5$ del volume: da questa soluzione cloridrica il prodotto cristallizza più puro e in quantità molto maggiore.

Il rendimento è di circa 20 grammi per 100 grammi di etere furoxan dicarbonico.

La sostanza è solubile in acqua ed in alcool e cristallizza per raffreddamento dalle soluzioni calde in squamette con riflessi madreperlacei. È insolubile in etere e negli altri solventi organici: la soluzione alcoolica satura è quindi precipitata dall'etere. Se alla soluzione acquosa concentrata a caldo si aggiunge anche molto HCl concentrato, il composto cristallizza inalterato, e cristallizza pure inalterato dalle acque madri svaporate a bagno maria non ostante la presenza di grandi quantità di acido cloridrico.

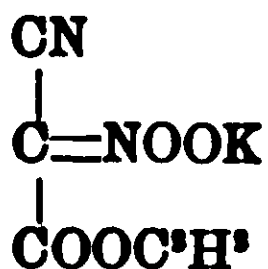
La sostanza non precipita nè con nitrato mercuroso, nè con acetato di rame.

Non dà reazione col percloruro di ferro.

Calcolato per $C^5H^9O^4N^3$: C 34,2 ; H 5,1 ; N 24,0

Trovato: C 33,87; H 5,2 ; N 24,2

Sale potassico

$$
\begin{array}{l}
CN \\
| \\
C{=}NOOK \\
| \\
COOC^2H^5
\end{array}
$$

Dopo che l'etere furoxan-dicarbonico è stato demolito colla ebollizione in acqua e le acque sono state concentrate a piccolo volume, se invece di neutralizzare con ammoniaca si adopera carbonato di potassio si ottiene il sale potassico dell'etere nitrocianacetico in luogo del sale ammonico. Tale prodotto si forma anche trattando l'etere ammonico colla quantità calcolata di carbonato potassico.

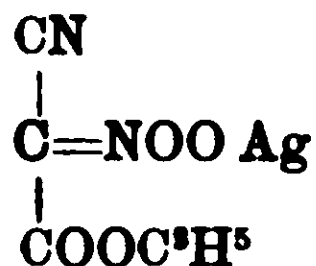
Il prodotto è meno solubile nell'acqua del precedente ed è ancor meno solubile nell'alcool: può ottenersi in bei cristalli per raffreddamento della sua soluzione calda sia acquosa che alcoolica. Analogamente all'etere ammonico esso presenta la caratteristica di cristallizzare anche in presenza di grandi quantità di acido cloridrico concentrato: anzi l'aggiunta di acido cloridrico alla sua soluzione acquosa bollente lo insolubilizza quasi completamente.

Fonde a 240°. come il sale potassico dell'etere nitrocianacetico preparato da Conrad e Schulze [1] per ossidazione con permaganato potassico dell'etere isonitroso-cianacetico.

Calcolato per $C^5H^5N^2O^4K$: K % 19,93; N % 14,27

Trovato: K % 19,87; N % 14,89

Sale d'argento

$$
\begin{array}{l}
CN \\
| \\
C{=}NOO\,Ag \\
| \\
COOC^2H^5
\end{array}
$$

Tanto la soluzione del sale ammonico, che quella del sale potassico precipitano con nitrato di argento. Il precipitato però, specialmente nelle soluzioni diluite non si forma subito, ma dopo molte ore. E' poco solubile nell'acqua fredda, molto solubile nella

(1) Ber. XXXXII, pag. 737.

calda, dalla quale cristallizza in aghi pesanti. Si conserva inalterato, ma esposto alla luce diretta si colora superficialmente in grigio.

Esplode sulla lamina di Pt.

Calcolato per $C^5H^8N^2O^4Ag$	Trovato	
N 10,57	10,64	10,43
Ag 40,75	40,80	40,57

Etere nitro-cianacetico

Se sulla soluzione calda del sale d' Ag precedentemente descritto si fa passare una corrente d'idrogeno solforato, si filtra dal solfuro d'argento e si evapora il filtrato fino a piccolo volume il liquido si rapprende in una massa microcristallina.

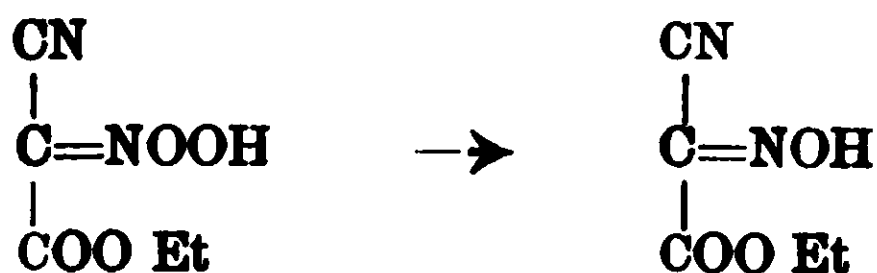
Si possono però ottenere dei bei cristalli prismatici trasparenti e grandi, se la soluzione acquosa convenientemente concentrata, decolorata con un po' di carbone animale, è lasciata evaporare in un essiccatore nel vuoto.

La sostanza è solubile nell'acqua e nell'alcool, insolubile in etere, cloroformio, benzolo. Dalla sua soluzione in alcool assoluto si deposita per evaporazione in croste bianche e dure o può essere precipitato con etere sotto forma d'una polvere bianca.

Le analisi, eseguite su campioni di preparazioni diverse hanno però dato risultati che, per quanto vicini ai calcolati dell'etere nitro-ciano-acetico, pur tuttavia non mi autorizzano a ritenere di aver ottenuto l'etere nitro-ciano-acetico allo stato puro. Evidentemente esso è accompagnato da una sostanza meno ricca di C e di N e mi occorrono altre ricerche per trovare le condizioni esatte della sua preparazione e purificazione.

III.

Azione dell'amalgama di sodio sull'etere nitro-cianacetico. – ➤ Acido-isonitroso-cianacetico.

```
CN                CN
|                 |
C=NOOH    —➤      C=NOH
|                 |
COO Et            COO Et
```

Gr. 10 di sale ammonico dell' etere nitro-cianacetico vengono sciolti in 100 cc. d'acqua e mantenuti alla temperatura di 50-60° men-

tre si aggiungono poco alla volta gr. 100 d'amalgama di sodio al 2 $^{1}/_{2}$ $^{0}/_{0}$ e si agita continuamente.

L'amalgama si liquefà istantaneamente senza che si noti sviluppo di bollicine d'idrogeno: si nota invece sviluppo d'ammoniaca. La soluzione filtrata e acidificata con acido solforico viene poi estratta con etere e gli estratti eterei vengono precipitati con alcoolato sodico. Dopo alcune ore al fondo del recipiente si raccoglie una massa fioccosa che si purifica sciogliendola nella minima quantità d'acqua e precipitandolo con alcool. Ripetendo più volte questo trattamento si riesce ad ottenere, ma con grandi perdite, un sale sodico in filamenti bianchi e sottili, che analizzato ha dato i seguenti numeri:

Calcolato per $C^3O^3N^2Na^2 + (3H^2O)$: H^2O 25,4 N 17,7 Na 29,1
Trovato: H^2O 24,3 N 17.7 Na 28,9

Sciogliendo questo sale sodico in acqua, acidificando la soluzione con HCl diluito ed estraendo con etere si ottiene una sostanza bianca che, cristallizzata dall'etere, fonde a 103°.

Una determinazione d'azoto di quest'acido ha dato i seguenti numeri:

Calcolato per $C^3N^2O^3H^2 + {}^1/_2 H^2O$: N $^{0}/_{0}$ 22,76
Trovato: N $^{0}/_{0}$ 22,01

La soluzione dell'acido precipita in bianco con nitrato d'argento, mentre la soluzione del sale sodico precipita in giallo.

I dati analitici e il comportamento pongono fuori dubbio che le sostanze ottenute per riduzione dell'etere nitro-cianacetico siano l'acido iso-nitroso-cianacetico e il suo sale sodico.

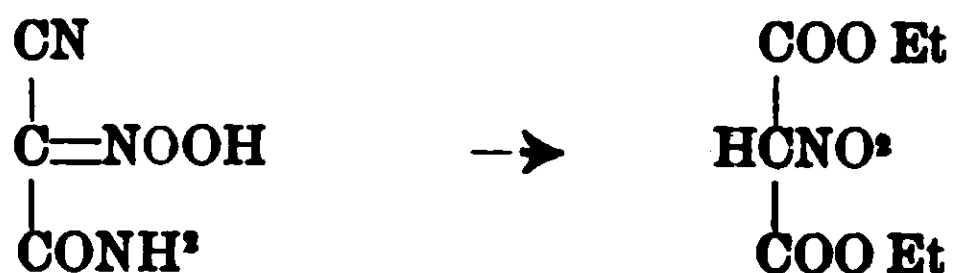
A conferma, i due prodotti ottenuti sono stati confrontati con l'acido iso-nitroso-cianacetico e rispettivo sale sodico, preparato dall'etere iso-nitroso-cianacetico secondo Muller [1].

[1] Ann. de Chim. e de Phys. (VII) 1°, 463.

IV.

Azione dell'HCl gazoso sull'etere nitro-cianacetico in soluzione alcoolica.

→ Etere nitromalonico.

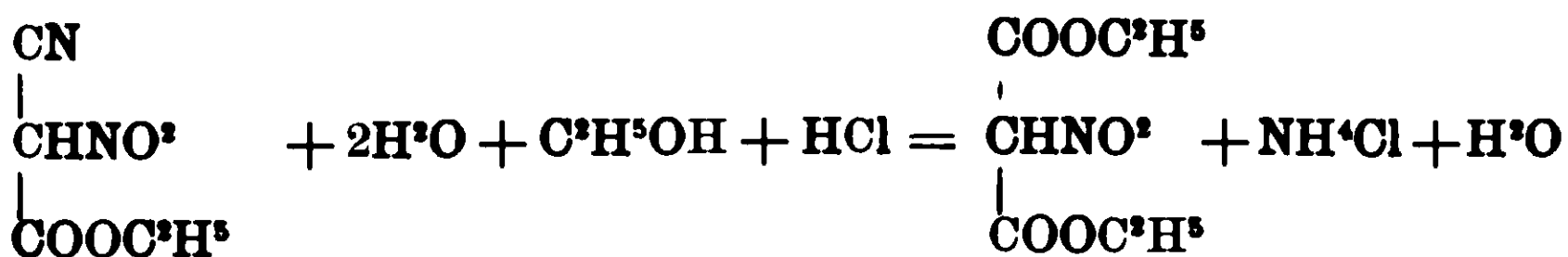
$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}NOOH \\ | \\ CONH^2 \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} COO\,Et \\ | \\ HCNO^2 \\ | \\ COO\,Et \end{array}$$

Gr. 10 di sale ammonico dell'etere nitro-cianacetico sono sciolti in una bevuta con circa 100 cc. di alcool e sottoposti all'azione di una corrente di acido cloridrico gazzoso e secco fino a saturazione. Durante il passaggio dell'acido cloridrico la bevuta è mantenuta immersa nel ghiaccio. Il giorno seguente si filtra la soluzione per separare il cloruro ammonico formatosi e si concentra il filtrato fino a piccolo volume distillandolo in un palloncino nel vuoto. Riprendendo con acqua si ha intorbidamento della soluzione che a poco a poco ridiventa limpida e lascia depositare un olio al fondo del recipiente. Tale olio raccolto su di un filtro e lavato è poi sciolto in molto etere. Trattando ora con ammoniaca alcoolica concentrata la soluzione eterea dell'olio precipita un sale bianco sotto forma di scagliette brillanti. Questo sale dopo filtrazione e lavaggio con etere venne ricristallizzato dall'alcool. Fonde a 152° e in tutte le sue proprietà fisiche e chimiche si mostrò identico al sale ammonico dell'etere nitromalonico con cui venne confrontato.

Calcolato per $C^7O^6N^2H^{14}$: C 37,83, H 6,31, N 12,61
Trovato: C 37,70, H 6,84, N 12,71

La soluzione acquosa del sale venne poi acidificata con acido cloridrico diluito ed il liquido lattiginoso venne estratto con etere. Dalla distillazione dell'etere rimase indietro un olio insolubile in acqua che dopo lunga permanenza in essiccatore fu analizzato e risultò essere l'etere nitro-malonico.

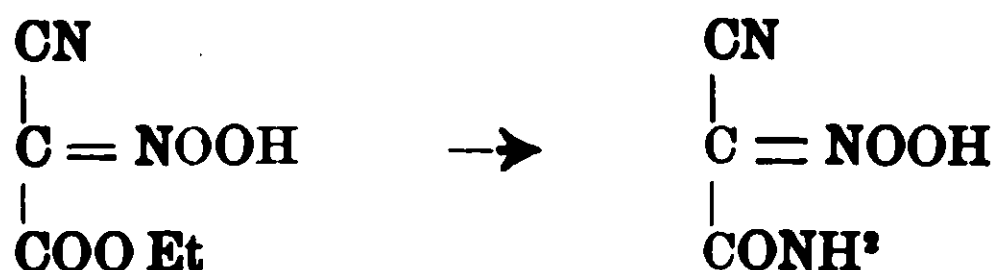
Calcolato per $C^7O^6H^{11}N$: C 40,9, H 5,36, N 6,82
Trovato: C 40,73 H 5,65 N 7,12

Tale formazione dell'etere nitro-malonico è certamente da interpretarsi secondo la seguente reazione:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CHNO^2 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} + 2H^2O + C^2H^5OH + HCl = \begin{array}{l} COOC^2H^5 \\ | \\ CHNO^2 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} + NH^4Cl + H^2O$$

Essa dimostra in modo inconfutabile, che nel Carbonio di mezzo del prodotto da me ottenuto nella demolizione dell'etere furoxan-carbonico esiste un gruppo-nitro, a differenza dei prodotti ottenuti da Wieland nei quali esiste un gruppo isonitroso.

V.

Azione dell'NH^3 acquosa concentrata sull'etere nitro-cianacetico ⟶ Acido fulminurico

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C = NOOH \\ | \\ COO\,Et \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CN \\ | \\ C = NOOH \\ | \\ CONH^2 \end{array}$$

La soluzione acquosa del sale ammonico dell'etere nitro-cianacetico trattata con una soluzione di solfato di rame ammoniacale resta limpida per molte ore mentre una soluzione di fulminurato d'ammonio incomincia subito a depositare i magnifici cristalli violetti che sono caratteristici dell'acido fulminurico di Liebig: però dopo molte ore anche la soluzione del sale ammonico dell'etere nitrocianacetico incomincia a formare un deposito di cristalli violetti il quale cresce continuamente per due o tre giorni. I cristalli filtrati sono più piccoli e sembrano più chiari dei corrispondenti ottenuti dal fulminurato d'ammonio forse perchè si sono formati più lentamente. L'analisi ha dimostrato che essi sono identici a quelli ottenuti per azione della soluzione cupro-ammonica sul fulminurato d'ammonio.

A. *Derivato cuprammonico ottenuto dall'etere nitro-cianacetico.*

N °/₀ 35,66 ; Cu °/₀ 16.13

B. *Derivato cuprammonico ottenuto dal fulminurato d'*NH^4

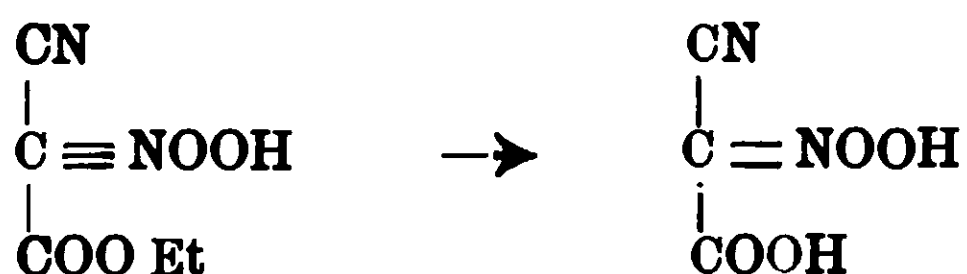
N °/₀ 35.70 ; Cu °/₀ 16.36

Calcolato per $(C^3N^3O^3H^2)^2Cu + 4NH^3$		Trovato A	Trovato B
Cu °/₀	16,37	16,13	16,36
N »	35,9	35,66	35,60

Conrad e Schulze (1) avevano già notato che la soluzione cuprammonica dava cristalli violetti con il sale potassico dell'etere nitro-cianacetico e ne avevano concluso: verhält sich also ähnlich wie gegen die Fnlminursaure. Le analisi sopra riferite dimostrano in modo rigoroso la identità dei due sali ossia che fra etere nitrociano-acetico e acido fulminurico decorre il rapporto che passa fra un etere e un amide.

VI.

Saponificazione dell'etere nitro-cianacetico —> Acido nitro-cianacetico

$$\begin{array}{c} CN \\ | \\ C \equiv NOOH \\ | \\ COO\,Et \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} CN \\ | \\ C = NOOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Gr. 25 di etere ammonio-nitrocianacetico vengono sciolti in circa 200 cc. di acqua in una bevuta e mentre si raffredda la bevuta con ghiaccio si aggiungono 200 cc. di una soluzione tiepida di barite contenente gr. 45 di barite caustica.

Dopo un po' di tempo incominciano a formarsi dei cristallini duri pesanti e leggermente colorati in giallognolo, che si raccolgono al fondo del recipiente. Dopo filtrazione e lavaggio con acqua si ottengono circa 40 gr. di cristalli.

Rendimento circa il 90 %. Volendo ottenere i cristalli puri per l'analisi si fa passare nella bevuta contenente la soluzione dell'etere ammonio-nitro-cianacetico una corrente d'idrogeno mentre si filtra la soluzione tiepida di barite. In questo modo si ottengono i cristalli esenti da carbonato di bario:

Calcolato per $C^3O^4N^2Ba+2H^2O$: Ba % 45,5; N % 9,2; H^2O % 11,9

Trovato: Ba % 45,42; N % 9,13; H^3O % 11,4

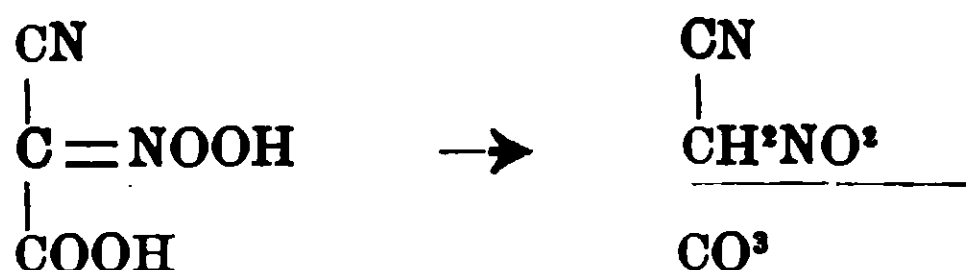
Il sale di bario dell'acido nitro-ciano-acetico è affatto insolubile nell'acqua e negli altri solventi organici. Si scioglie negli acidi minerali anche diluitissimi e anche nell'acido acetico con effervescenza, ma non è possibile da questa soluzione isolare in alcun modo l'acido nitro-cianacetico, perchè questo in soluzione si

(1) Ber. XXXXII, 737.

decompone immediatamente e quantitativamente in nitro-aceto nitriie e anidride carbonica.

VII.

Decarbossilazione dell'acido nitro-cianacetico ⟶ Nitro-acetonitrile

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C = NOOH \\ | \\ COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CN \\ | \\ \underline{CH^2NO^2} \\ CO^3 \end{array}$$

Gr. 20 del sale di Ba precedentemente descritto, preparati per azione della barite filtrata in corrente d'idrogeno sulla soluzione del sale ammonico dell'etere cianacetico, — ossia in modo da escludere la formazione di carbonato di Bario — vengono sospesi in circa 100 cc. d'acqua e, mantenendo il recipiente nel ghiaccio, vengono poco alla volta trattati con la quantità d'acido cloridrico diluito calcolata per fissare il Bario sotto forma di cloruro di Bario. All'aggiunta di ogni quantità di acido cloridrico si nota una viva effervescenza per sviluppo di anidride carbonica cosicchè si ha l'illusione, che il sale di Bario trattato sia effettivamente carbonato di Bario. A reazione finita, quando tutto il sale solido è entrato in soluzione, il liquido ben freddo è ripetutamente estratto con etere. Gli estratti eterei riuniti insieme vengono trattati con ammoniaca alcoolica, con che si ha un abbondante precipitato, il quale ricristallizzato dall'alcool assoluto dopo decolorazione con carbone animale si presenta come una massa bianca di aghi sottilissimi, molto solubili nell'acqua, poco nell'alcool freddo, affatto nell'etere.

La sostanza fonde a circa 135°; analizzata ha dato i seguenti numeri:

Calcolato per $C^2N^2O^2H^2.NH^3$: C 23,28; H 4,85; N 40,77

Trovato: C 22,87; H 5,39; N 40,80

La soluzione acquosa di questo sale ammonico dà con nitrato d'Ag un precipitato bianco, che ricristallizzato dall'acqua bollente presenta la composizione del sale monoargentico del nitro-aceto nitrile.

Calcolato per $C^2N^2O^2HAg$: N 14,5; Ag. 55,9

Trovato: N 14,8; Ag. 55,27

Il nitro-acetonitrile può essere ottenuto acidificando con la quantità calcolata di HCl la soluzione piuttosto concentrata del suo sale ammonico ed estraendo con etere. Dopo distillazione dell'etere, resta indietro un residuo oleoso giallo, che ripreso con poca acqua si raccoglie in gocciole più pesanti dell'acqua, le quali, aggiungendo altra acqua e agitando fortemente, finiscono collo sciogliersi. La sua soluzione acquosa ha un intenso color giallo e proprietà coloranti analoghe a quella dell'acido picrico. Abbandonata in un essiccatore nel vuoto lascia ricomparire le gocciole oleose. Una determinazione di azoto di quest'olio ha dato N trov. 30,90 % invece di N calc. 32,5 %, il che dimostra che la sostanza analizzata non era perfettamente disidradata, nè è possibile disidatarla completamente perchè colla lunga permanenza nel vuoto si altera imbrunendo e resinificandosi.

Che effettivamente a questa sostanza spetti la formola del nitroacetonitrile sarà dimostrato in un'altra nota.

Portici, Stazione chimico-agraria, Agosto 1911.

Sul potere riducente del cloruro stannoso allo stato di fusione.

Nota di C. SANDONNINI e P. C. AUREGGI.

(Giunta il 16 settembre 1911).

La grande facilità colla quale i composti stannosi possono passare a stannici fa sì che essi siano potenti mezzi di riduzione, e, tra di loro, quello che trova più largo uso è, com'è noto, il cloruro stannoso.

È pure noto come, sempre per la grande tendenza del cloruro stannoso a passare a stannico, occorra mantenere la sua soluzione acida per acido cloridrico ed in presenza di stagno metallico, e come quindi tutte le riduzioni avvengano in presenza di acqua e acido cloridrico.

Ci constava pure come il cloruro stannoso mantenesse la sua proprietà di energico riduttore allo stato anidro e di fusione, tanto

che ad uno di noi [1] venne reso impossibile lo stadio termico del sistema cloruro mercurico-cloruro stannoso; ed a G. Herrmann [2] lo stadio dei sistemi cloruro di bismuto-cloruro stannoso, cloruro ferrico-cloruro stannoso.

Si sapeva ancora come il cloruro stannoso fosse capace di ridurre a caldo l'acido solforico (Vogel) [3] ad anidride solforosa ed idrogeno solforato, trasformandosi parte in cloruro stannico e parte in solfato stannico.

Noi abbiamo voluto vedere se allo stato anidro e di fusione il cloruro stannoso mantiene ancora le sue proprietà riduttrici verso i sali metallici dell'acido solforico, con riguardo speciale ai solfati insolubili, e studiare poi i prodotti della reazione.

Esperienze preliminari ci dimostrarono subito come nella fusione di miscele di solfati e di cloruro stannoso avvenisse un'energica ossidazione di cloruro stannoso a stannico.

Le esperienze definitive procedevano nel modo seguente.

L'apparecchio da noi adoperato era costituito da un tubo di vetro infusibile a bolla a pareti spesse, entro alla quale veniva portato a fusione il miscuglio di solfati e di cloruro stannoso. Da un lato il tubo a bolla veniva piegato ad angolo retto e condotto a pescare in una bevuta a tubulatura laterale e perfettamente secca, alla quale era congiunto mediante un tappo di gomma a perfetta tenuta. Dalla tubulatura laterale della bevuta, mediante un tubo di vetro a squadretta, si potevano raccogliere ed analizzare i gas che eventualmente si fossero sviluppati dalle reazioni.

L'altra estremità del tubo di vetro infusibile era in congiunzione con un gasometro di azoto, che prima di essere mandato nel tubo stesso, veniva accuratamente essiccato, e di cui si manteneva pieno l'apparecchio durante le esperienze. Quando tutta l'aria era scacciata dall'apparecchio, si cominciava il riscaldamento blandamente per aumentarlo poi man mano.

In questo modo venne studiata l'azione del cloruro stannoso sui solfati di bario, argento, rame e cadmio.

In tutti i casi si ebbe un energico sviluppo di cloruro stan-

[1] C. Sandonnini, Rend. Acc. Lincei [20] 5, 61, 1911.
[2] G. Herrmann, Zeits. f. anorg. Cb. 71, 257, 1911.
[3] Gmelin Krauts, Handb. IV, 1, 307.

nico che distillava dal tubo, ove facevamo avvenire la reazione, nella bevuta raffreddata, e di cui potemmo stabilire la identità oltre che dai caratteri fisici, anche per trattamento con idrogeno solforato di una sua soluzione, e dagli idrati cristallini che il liquido ottenuto dava con piccole quantità d'acqua.

Come si vedrà subito, la reazione non procede allo stesso modo per tutti i solfati sperimentati. Il cloruro stannoso veniva posto nelle miscele nella quantità data dalle equazioni sistematiche che seguono, perchè, quando la reazione è cominciata, prima parte di esso sublima nella parte superiore del tubo e verso la bevuta, ove si raccoglie il cloruro stannico, facilitato dalla corrente di azoto, e sfuggendo così alla reazione. I prodotti della quale non vennero mai analizzati quantitativamente, ma vennero individuati i componenti principali qualitativamente.

Riduzione del solfato di bario — La miscela di solfato di bario e di cloruro stannoso venne posta nella bolla e moderatamente riscaldata. Non appena il cloruro stannoso è fuso (250°) [1] incomincia una energica reazione con forte distillazione nella bevuta di un liquido quasi sempre opalino, mobilissimo, che, come dicemmo, venne poi riconosciuto per cloruro stannico. L'opalinità è dovuta certamente a piccole quantità di idrati formatisi per la non completa secchezza degli apparecchi o delle sostanze reagenti, perchè curando con ogni precauzione la perfetta secchezza di tutto, il liquido appare perfettamente limpido. Alla estremità della squadretta unita alla tubulatura laterale della bevuta non si notarono che fumi di cloruro stannico, in grande quantità, trasportati dalla corrente d'azoto.

Dopo raffreddamento la massa bruna residuale venne trattata con acqua e la soluzione venne filtrata: sottoposta all'azione dell'idrogeno solforato diede un precipitato bruno, solubile nel solfuro ammonico, di solfuro stannoso, dovuto al cloruro stannoso in eccesso. Filtrata di nuovo e, dopo aver cacciato l'idrogeno solforato in eccesso coll'ebollizione, trattata con acido solforico diluito, diede un abbondante precipitato bianco che fu riconosciuto per solfato di bario. Nel residuo insolubile vennero identificati anidride stannica e solfuro stannoso.

[1] C. Sandonnini, Rend. Acc. Lincei (loc. cit.).

Questa reazione si spiega nel modo migliore come vedremo anche per gli altri solfati, ammettendo una graduale riduzione dei solfati a solfiti, e quindi, assai verosimilmente, dal solfito a solfuro.

La prima fase della riduzione può quindi essere espressa dalla seguente eguaglianza:

$$2BaSO_4 + 2SnCl_2 = SnCl_4 + SnO_2 + 2BaSO_3$$

Giunti a questo stadio si può supporre che, siccome il solfito che si forma a caldo non è stabile, ma in parte ripristina solfato e in parte dà solfuro, e precisamente

$$4BaSO_3 = 3BaSO_4 + BaS \text{ (}^1\text{)},$$

il cloruro stannoso riduca il solfato a solfito e da questo si origini il solfuro e di nuovo solfato, che viene continuamente ridotto dal cloruro stannoso presente.

Non è tuttavia da escludersi una ulteriore azione riducente del cloruro stannoso sul solfito che si forma secondo l'eguaglianza

$$2BaSO_3 + 6SnCl_2 = 3SnCl_4 + 3SnO_2 + 2BaS$$

Ma che questa reazione veramente avvenga non lo si può provare separatamente, perchè riscaldando un miscuglio di cloruro stannoso e di solfito di bario, questo si trasforma da solo in solfuro e solfato, e in realtà il cloruro stannoso agisce sul solfato; tuttavia non si può escludere in via assoluta che le due reazioni avvengano contemporaneamente.

Il colore bruno della massa a reazione finita, deve attribuirsi al fatto che il solfuro di bario, man mano che viene a formarsi reagisce per doppio scambio col cloruro stannoso in eccesso

$$BaS + SnCl_2 = BaCl_2 + SnS$$

A favore di questo sta il fatto che trattando la massa insolubile in acqua con solfuro ammonico, e acidificando, dopo aver filtrato, si ha un abbondante precipitato di solfuro di stagno.

Riduzione del solfato d'argento — Anche in questo caso si ebbe una forte produzione di cloruro stannico, inoltre al tubo laterale della bevuta, nella quale questo si raccoglieva, venne notato un energico sviluppo di anidride solforosa, ciò che non si era osservato mai nelle esperienze col solfato di bario.

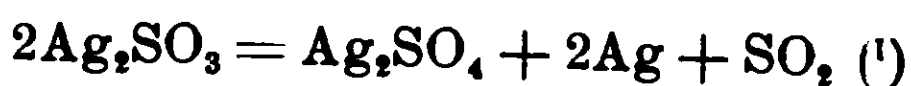
[1] Forster, Poggendorf Ann. 133, 106, 1868.

Nella soluzione acquosa della massa residuale non si rintracciò che una piccola quantità di cloruro stannoso; nel residuo insolubile: anidride stannica, argento e solfuro d'argento.

La reazione dunque avviene in altro modo che non pel caso precedente, e ciò è certamente dovuto al diverso comportarsi del solfito d'argento, che si ammette formarsi nella prima fase della reazione:

$$2Ag_2SO_4 + 2SnCl_2 = SnCl_4 + SnO_2 + 2Ag_2SO_3$$

Il solfito d'argento perfettamente secco, sottoposto al riscaldamento si decompone così:

$$2Ag_2SO_3 = Ag_2SO_4 + 2Ag + SO_2 \text{ (}^1\text{)}$$

Che questa non sia l'unica reazione che avviene lo si comprende subito considerando che nella massa residuale si ha solfuro di argento che non viene prodotto da questa reazione: è quindi ammissibile che anche in questo caso il cloruro stannoso agisca anche sul solfito che si forma riducendolo a solfuro

$$2Ag_2SO_3 + 6SnCl_2 = 3SnCl_4 + 3SnO_2 + 2Ag_2S$$

e che le due reazioni avvengano contemporamente.

La massa, a reazione finita, venne portata a fusione nel tubo infusibile stesso mediante una grossa lampada Meker. Dopo raffreddamento, nella parte inferiore del tubo si potè notare uno strato bianco metallico, dovuto ad argento; al di sopra una massa di un bel nero lucente dovuta a solfuro; e infine una massa grigiastra non fusa.

Com'è noto argento e solfuro d'argento fusi sono pochissimo miscibili anche allo stato liquido (2), fu quindi possibile dopo raffreddamento scorgere le due masse distinte, una ricchissima in argento e di color bianco, ed una ricchissima in solfuro, nera lucente.

Riduzione del solfato di rame. — La riduzione si può ancora spiegare ammettendo una riduziono graduale del solfato a solfito. Il solfito puro ed anidro di rame non è noto, ma si può ammettere si formi solamente come termine di passaggio. Anche in questo caso si ebbe un energico sviluppo di anidride solforosa.

(1) Berthier, Ann. Chim. Phys. [3] 7. 1843-82.
(2) Friedrich' Metallurgie, IV, 484, 1907.

In una prima fase si avrebbe quindi al solito la formazione di solfito

$$2CuSO_4 + 2SnCl_2 = SnCl_4 + SnO_2 + CuSO_3$$

Il comportamento al calore di $CuSO_3$ non è naturalmente noto, ma è verosimile ammettere che col calore si decomponga in ossido di rame, anidride solforosa, solfuro e, in parte, rigeneri solfato, analogamente a quanto avviene pel solfito di cadmio (vedi avanti); e non avvenga quindi una decomposizione analoga a quella del solfito d'argento; riformazione cioè di solfato e separazione di rame metallico. Nella massa vennero individuati anidride stannica e solfuro rameoso; il solo solfuro di rame stabile ad alta temperatura. Anche in questo caso si può ammettere un'azione ulteriore del cloruro stannoso sul solfito che si forma.

Riduzione del solfato di cadmio. — Lo schema delle reazioni che avvengono si può ritenere analogo a quello pel solfato di rame.

Il solfito di cadmio che si viene a formare si decompone in anidride solforosa, ossido di cadmio, solfuro di cadmio, e si verrebbe a riformare in parte il solfato [1].

Anche in questo caso si può ammettere, ma non provare, una ulteriore azione del cloruro stannoso sul solfito di cadmio. Nella massa residuale vennero identificati anidride stannica e solfuro di cadmio. Il colore rosso bruno della massa stessa a reazione finita conforta la supposizione della formazione di ossido di cadmio.

*
* *

Di queste esperienze meritava speciale attenzione la riduzione del solfato di bario, dal lato di un eventuale comodo metodo di disaggregazione.

Abbiamo quindi voluto ripetere le esperienze in modo più semplice e alla mano.

Il miscuglio di solfato di bario (1 mol.) e di cloruro stannoso (5 mol.) venne posto in una piccola capsula di porcellana e riscaldato a debolissima fiamma, per impedire che la violenza della reazione proiettasse via la massa fusa.

Il termine della reazione è segnato dal non svolgersi più fumi bianchi di cloruro stannico. La massa venne ripresa con acqua,

[1] Rammelsberg, Pogg. Ann., **67**, 256.

calda leggermente acidulata con acido cloridrico e lasciata digerire a bagno maria.

Indi la soluzione, filtrata, venne sottoposta all'azione dell'idrogeno solforato per precipitare l'eccesso di stagno ancora presente sotto forma di cloruro stannoso. La soluzione filtrata di nuovo e sottoposta all'ebollizione, per scacciare l'eccesso di idrogeno solforato, venne trattata con acido solforico diluito, col quale tutto il bario si precipitava.

L'eccesso di cloruro stannoso può essere cacciato anche per semplice arroventamento allorchè la reazione è finita.

La disaggregazione qualitativamonte non richiede oltre quindici minuti, e, a nostro avviso, può essere impiegata con vantaggio nella pratica dell'analisi qualitativa.

Esperienze fatte in seguito tendenti a ricercare se la reazione avvenga quantitativamente ci convinsero che si può ritenerla tale, ma forse per la dilficoltà di riprendere la massa non potè essere raggiunto il limite di esattezza voluto per un dosamento quantitativo.

Padova, Istituto di Chimica generale della R. Università.

L'equilibrio nel sistema ternario: nitrato di bario, nitrato di sodio e acqua.

Nota di A. COPPADORO.

(Giunta il 6 ottobre 1911)

Il metodo più usato per la preparazione industriale del nitrato di bario è quello foudato sul doppio scambio fra cloruro di bario e nitrato di sodio; alla soluzione satura e bollente del sale di bario, mantenuta in agitazione, si aggiunge la quantità corrispondente di nitrato di sodio. Si forma così nitrato di bario, ohe data la sua piccola solubilità cristallizza in parte già a temperatura elevata e in parte nel raffreddamento, e cloruro di sodio che rimane in soluzione. Le condizioni di lavoro diventano tanto più favorevoli quanto più nitrato di bario oristallizza e quanto meno ne rimane nell'acqua satura di sale. Si ottiene questo vantaggio lavorando con soluzioni soprasature e sotto pressione. Si adoperano quantità di acqua le quali

siano appena sufficienti a sciogliere il sale, che si forma, mentre il nitrato di bario precipita cristallino. La quantità d'acqua, del tutto insufficiente per sciogliere tutta la carica di cloruro di bario e nitrato di sodio, scioglie soltanto quanto è possibile di questi due componenti; avviene il doppio scambio, si separa il nitrato di bario e la soluzione, non ancora satura, di cloruro sodico formatosi, scioglie ulteriori quantità di cloruro di bario e di nitrato di sodio permettendo alla reazione di continuare finchè tutto il cloruro di bario non è trasformato in nitrato: in soluzione rimane il solo cloruro di sodio. Il nitrato di bario viene separato per centrifugazione, lavato con acqua fredda e ricristallizzato dall'acqua bollente.

Un altro metodo simile al precedente fu proposto già dal Mohr fino dal 1838 [1] e consiste nel doppio scambio fra nitrato di sodio e solfuro di bario, ottenuto per riduzione del solfato naturale (baritina) con carbone: la reazione è la seguente:

$$BaS + 2NaNO_3 = Ba(NO_3)_2 + Na_2S$$

per cui si ottiene insieme al nitrato di bario, poco solubile, solfuro di sodio, molto solubile.

G. Schreiber [2] nel 1902 propose di sostituire nel doppio scambio al solfuro BaS il solfuro $Ba(SH)_2$. Secondo il suo brevetto, trattando le liscivio di solfuro grezzo con idrogeno solforato o anidride carbonica e concentrando nel vuoto, si ottiene una soluzione concentrata di solfidrato di bario; a questa aggiungendo a freddo una quantità equivalente di nitrati alcalini o di calcio, sciolti nella minima quantità di acqua, si ha la separazione di nitrato di bario sottilmente cristallizzato, che si separa per centrifugazione, mentre in soluzione rimane il solfidrato alcalino: concentrando questa soluzione si separa una ulteriore quantità di nitrato di bario.

K. Puls e K. Krug [3] (1907) adoperano invece come materia prima il carbonato di bario naturale cioè la witherite e il nitrato di calcio commerciale che ora trovasi in grande quantità sul mercato, provenendo dalle fabbriche di acido nitrico sintetico, La soluzione acquosa di questo sale insieme con witherite polverizzata

(1) Mohr, « Lieb. Ann. », *25*, 290, 1838.
(2) G. Schreiber, « D. R. P. », 154498 del 1° giugno 1902.
(3) K. Puls e K. Krug, « D. R. P. », 198861 dell'11 agosto 1907.

viene riscaldata in un digestore agitando per alcune ore alla pressione di 2 o 3 atmosfere; si forma allora nitrato di bario solubile e carbonato di calcio insolubile; finita la reazione si diluisce con acqua e, dopo ebollizione prolungata, il carbonato di calcio si separa filtrando sotto pressione. Dalla soluzione il nitrato di bario viene fatto cristallizzare per evaporazione e raffreddamento.

A Traine ed Hellmers si devono due prooessi, in entrambi dei quali si adopera il nitrato di calcio.

Il primo [1] (1907) parte dall'ossalato e fosfato di bario, che si ottengono facilmente trattando il solfuro, proveniente dalla riduzione della baritina, con soluzione di acido ossalico o fosforico; l'ossalato o il fosfato trattati con nitrato di calcio in soluzione a caldo a pressione ordinaria, o meglio sotto pressione, si trasformano in nitrato di bario e ossalato o fosfato di calcio. Poichè questi ultimi sali sono insolubili in acqua, vengono separati per filtrazione dal nitrato di bario, che resta in soluzione. Dai due sali di calcio, trattandoli con acido solforico, si riottengono gli acidi ossalico o fosforico

Col secondo processo [2] (1908) i due autori citati ottengono il nitrato di bario direttamente dal solfuro, trattando questo a caldo sotto pressione con nitrato di oaloio sciolto in acqua oppure con nitrato di calcio fuso; se si adopera questo sale in soluzione, il nitrato di bario resta soiolto nella soluzione calda, se si usa il trattamento col sale di calcio fuso il sale di bario viene a sciogliersi nell'acqua, in cui si fa bollire il prodotto della fusione. Lo zolfo presente contenuto nel solfuro, il quale era unito in diverse forme di combinazione col bario, rimane in parte come zolfo elementare, in parte si oombina col calcio dando solfuro di calcio insolubile, ohe rimane nel residuo della lisciviazione, e solfidrato di calcio che passa in soluzione; il oalcio del nitrato rimane quindi in parte in soluzione in questo solfidrato, in parte nel residuo come solfuro. Per decomporre il solfidrato di oalcio e precipitarne il metallo come carbonato, la liscivia, insieme al residuo o dopo filtrazione, viene trattata a caldo con anidride carbonica ohe decompone i solfuri e i solfidrati con precipitazione di oarbonato di

(1) Traine e Hellmers, « D. R. P. », 204476 del 7 dicembre 1907.
(2) Traine e Hellmers, « D. R. P. », 205167 del 3 gennaio 1908.

calcio e svolgimento di idrogeno solforato, che può essere utilizzato a parte. Finita la carbonatazione le liscivie che non tengono più in soluzione nè zolfo nè calcio vengono filtrate ed evaporate per ottenere il nitrato di bario. Nello stesso modo si può lavorare invece del solfuro il solfidrato di bario.

Il processo più usato però è il primo descritto, quello cioè fondato sul doppio scambio fra cloruro di bario e nitrato di sodio; esso è in azione anche nella fabbrica di Calolzio della Società Chimico Mineraria di Lecco, che lavora la baritina estratta dalle miniere della Valsassina. Questo processo che in apparenza è così semplice, in pratica presenta alcuna difficoltà, specialmente se si tratta di ottenere un prodotto adatto ad essere trasformato in perossido di bario (1).

Lo studio completo di tale processo presuppone lo studio della coppia reciproca di sali:

$$BaCl_2 + 2NaNO_3 \rightleftarrows Ba(NO_3)_2 + 2NaCl$$

in presenza di acqua a diverse temperature. I lavori del Rüdorff sulla solubilità dei miscugli salini, quelli classici di Vant'Hoff e Meyerhoffer sui depositi salini, quelli dello Schreinemakers e allievi sugli equilibri ternari e quaternari, e quelli di altri autori segnano la via da seguire.

Nel caso in questione le sostanze presenti sono: acqua, cloruro di bario, nitrato di sodio, nitrato di bario, cloruro di sodio; ma, sebbene esse sieno cinque, pure si tratta di un sistema quaternario, perchè, data la equazione precedente che lega fra loro i quattro sali, quando sieno note le quantità di tre qualunque di essi, è implicitamente indicata la quantità del quarto sale.

Il sistema quaternario contiene i seguenti quattro sistemi ternari, formati dalle coppie di sali con un ione a comune, in presenza di acqua:

1)	H_2O,	$NaCl$,	$NaNO_3$
2)	H_2O,	$BaCl_2$,	$NaCl$
3)	H_2O,	$BaCl_2$,	$Ba(NO_3)_2$
4)	H_2O,	$Ba(NO_3)_2$,	$NaNO_3$

(1) G. De Angelis, L'industria dei sali di bario in Italia, « Chem. Zeit. », 1911, p. 210.

I primi tre sistemi furono già esaminati da diversi autori a temperature diverse e in esse non si trovò nulla di notevole: si ha il fenomeno generale che la presenza di un sale con un ione a comune diminuisce la solubilità dell'altro sale; il quarto sistema non era stato ancora esaminato.

Data l'esistenza del sale doppio $2KNO_3 . Ba(NO_3)_2$ trovato da Wallbridge ([1]) e studiato da Foote ([2]), che esaminò la solubilità dei nitrati di potassio e di bario in presenza l'uno dell'altro a 25°, fu anzitutto esaminata la possibilità dell'esistenza di un sale doppio analogo fra i nitrati di sodio e di bario. Perciò furono determinate le solubilità del nitrato di bario in presenza di quantità crescenti di nitrato di sodio e le solubilità del nitrato di sodio in presenza di quantità crescenti di nitrato di bario, alla temperatura di 0°.

La solubilità fu determinata usando l'apparecchio di Pawlewski ([3]). un po' semplificato, nel quale l'agitazione viene fatta facendovi gorgogliare una corrente d'aria. Una porzione della soluzione limpida veniva pesata, indi portata a volume in palloncino tarato ed analizzata portando a secco a b. m. un certo volume di liquido, pesando il residuo accanto a 120°, in modo da avere la somma dei due nitrati, indi determinando il bario per pesata come solfato; così per differenza si aveva il nitrato di sodio. I risultati furono espressi su 100 parti in peso di soluzione.

Per conoscere anche la composizione della fase o delle fasi solide, cioè delle sostanze di fondo in equilibrio colla soluzione, fu seguito il *metodo del resto* proposto da Schreinemakers ([4]) ed adoperato spessissimo da lui e dai suoi allievi ([5]).

Questo metodo permette di determinare la composizione della sostanza di fondo, senza che sia necessario separarla completamente dalla soluzione con cui è a contatto; si preleva perciò dal fondo della provetta in cui si è fatta la soluzione una certa quantità di sostanza solida, imbevuta quanto meno è possibile di solu-

([1]) « Amer. Chem. Journ. », *30*, 154, 1903.
([2]) « Amer. Chem. Journ. », *30*, 251, 1903.
([3]) « Berichte », *32*, 1040.
([4]) « Zeit. f. phys. Ch. », 11, 81, 1893.
([5]) « Zeit. f. phys. Ch. », *56*, 71, 1906; *59*, 641, 1907; *68*, 83, 1910; *69*, 557, 1910 ecc. P. A. Meerburg, « Zeit. anorg. Ch. », 37, 199, 1903; W Middelberg, « Zeit. phys. Cc. », *43*, 305, 1903.

zione, e questo insieme, che Schreinemakers chiama *resto*, viene pesato ed analizzato ed i risultati espressi su 100 p. di soluzione. Questo resto è costituito da due parti: sostanza solida (o miscuglio di sostanze solide) e soluzione; poichè è nota la composizione di questa soluzione, è possibile, sia con un metodo di calcolo algebrico, sia con un metodo grafico, calcolare facilmente la composizione della sostanza di fondo. Se si adotta la rappresentazione triangolare, usata generalmente per le rappresentazioni grafiche nei sistemi ternari, si ha che se si congiunge con una retta il punto, che rappresenta la composizione della soluzione, col punto che rappresenta la composizione del resto, il prolungamento di questa retta passa per il punto che esprime la composizione della sostanza di fondo; e questo punto è individuato dall'incontro di almeno due di queste *rette di coniugazione*, relative a soluzioni sature della medesima sostanza di fondo e soltanto di quella, la quale può essere un sale semplice (anidro o idrato) o un sale doppio.

Nel caso più semplice, cioè quando non esiste sale doppio, la solubilità di ognuno dei due sali A e B ad una data temperatura va diminuendo per effetto della aggiunta di quantità sempre più grandi dell'altro sale con un ione a comune, e le due curve di saturazione si incontrano in un punto multiplo, che è il solo del sistema e che rappresenta la soluzione satura di entrambi i sali, e che sta perciò in equilibrio con entrambi i sali solidi: la sostanza di fondo è in questo caso un miscuglio dei due sali solidi e la composizione di esso varia fra i limiti di 100 $^0/_{00}$ del primo e di 100 $^0/_0$ del secondo.

Nel caso in cui i due sali A e B formino un sale doppio AB, la curva di saturazione non costituita da due soli rami, che si incontrano in un punto multiplo, che è il solo, ma essa è formata da tre rami, il primo dei quali rappresenta la saturazione rispetto al sale A, il secondo la saturazione rispetto al sale doppio AB, il il terzo la saturazione rispetto al sale B; questi rami di curva si incontrano rispettivamente in due punti multipli, uno dei quali rappresenta la soluzione satura contemporaneamente di A e di AB, l'altro la soluzione satura di AB e B.

Quindi, come già osservarono Rüdorff (1) e Foote (2), quando i

(1) « Berichte », *18*, 1159, 1885.
(2) « Amer. Chem. Journ. », *30*, 330, 1903.

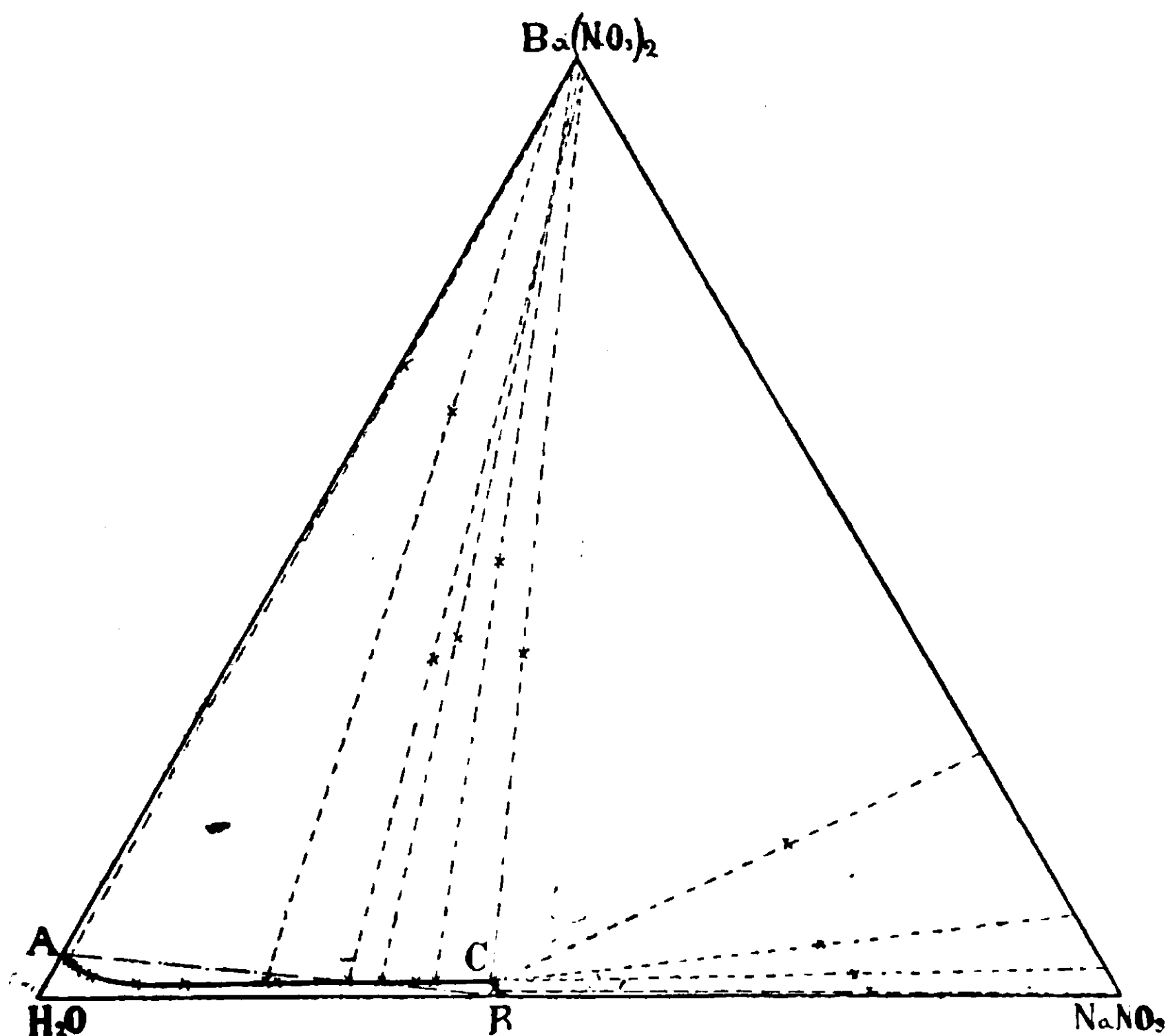
due sali messi in presenza non formano sali doppi, la composizione della soluzione satura rispetto ad entrambi è fissa ad una data temperatura e non dipende dalla massa dei due sali in eccesso, ossia la sostanza di fondo è una miscela dei due sali in proporzioni qualunque; quando invece la composizione delle soluzioni sature rispetto ad entrambi i sali varia, mentre il residuo rimane di composizione costante, è presente un sale doppio.

I risultati delle misure di solubilità a 0° dei nitrati di bario e di sodio, in presenza l'uno dell'altro, e delle analisi dei rispettivi resti sono espressi nella tabella seguente.

TABELLA

Composizione percentuale in peso a 0°

Numero	SOLUZIONE			RESTO					SOSTANZA di fondo	
	% H_2O	% $Ba(NO_3)_2$	% $NaNO_3$	% H_2O	% $Ba(NO_3)_2$	% $NaNO_3$	% $Ba(NO_3)_2$ calcolati	% $NaNO_3$ calcolati	% $Ba(NO_3)_2$	% $NaNO_3$
1	95,26	4,74	—	—	—	—			100,—	—
2	95.26	4,33	0,41	—	—	—			100.—	—
3	95,26	4.03	0,61	32,14	67.70	0,10		0,20	101,—	—
4	94,98	3,34	1,68	30,81	68,58	0,61		0,54	100.—	—
5	93,96	2,50	3,54	—	—	—			100,—	—
6	90,38	1.60	8,02	—	—	—			100,—	—
7	85.73	1,56	12,71	—	—	—			100,—	—
8	78.23	1,53	20,24	30,17	62,61	7,22		7,80	100,—	—
9	77,65	1,43	20.92	—	—	—			100,—	—
10	70,70	1.56	27.74	47.93	33.41	18.66		18,81	100,—	—
11	67,64	1.55	30.81	41.75	38,43	19.82		19.02	100,—	—
12	64,68	1,53	33.79	37,93	44.04	18,03		19.81	100.—	—
13	62,68	1.49	35,83	33,77	46,66	19.57		19.30	100.—	—
14	57.60	1,55	40,85	36.64	36.65	26.71	0,99	25,98	97.99	2,01
15	57,15	1.55	41,30	22.35	16,55	61.10	0.61	16,15	26.18	73,82
16	57,19	1.55	41,26	24,61	5.69	69,70	0.67	17,75	10,60	89,31
17	56,50	1,54	12.06	23.43	2,16	74,41	0.64	17.44	2,60	97,40
18	57.81	0.51	41,68	23.26	0.20	75.54	0,20		—	100.—
19	57,53	—	42.47	—	—	—			—	100.—

La composizione della sostanza di fondo fu dedotta dalla composizione del resto con un semplice calcolo: il resto analizzato è formato dall'insieme di sostanza solida e di soluzione, la composizione della quale è nota; se la sostanza di fondo è formata da sali anidri (e tali sono i due nitrati esaminati, e tale sarebbe l'eventuale sale doppio analogo al sale potassico), l'acqua contenuta nel resto analizzato appartiene unicamente alla soluzione ed allora con un facile calcolo si determina la quantità di ognuno dei due sali sciolti in quest'acqua; detraendo queste quantità da quelle dei due sali contenute nel resto si avranno le quantità di ognuno dei due sali contenute nella sostanza di fondo. Il calcolo sarebbe un po' diverso se come fasi solide comparissero sali idrati [1]. Il metodo grafico conferma la composizione della sostanza di fondo (v. figura); fino all'esperienza n. 13 le rette di coniugazione, che con-

[1] Cfr. Schreinemakers, « Zeit. f. phys. Ch. », *55*, 73, 1906.

giungono i punti rappresentanti le composizioni della soluzione e del relativo resto, passano tutte per il vertice rappresentante il $Ba(NO_3)_2$ solido; le rette relative alla esperienza dal n. 14 al n. 17 partono tutte da uno stesso punto che esprime la soluzione satura di entrambi i sali e incontrano la retta, congiungente i due vertici che rappresentano i due sali solidi, dividendola in parti proporzionali alla composizione della sostanza di fondo; finalmente la retta di coniugazione relativa all'esperienza n. 18 passa per il vertice $NaNO_3$.

Nella curva di saturazione a 0° del sistema acqua, nitrato di bario, nitrato di sodio esiste dunque un solo punto multiplo, cioè esiste una sola soluzione satura rispetto ad entrambi (la quale contiene 1,55 % di $Ba(NO_3)_2$ e 41,30 % di $Na(NO_3)$; il residuo in contatto con essa può contenere i due sali solidi in tutte le proporzioni. Perciò si può concludere che *fra i due nitrati di bario e di sodio non si forma alcun sale doppio.*

Un'osservazione che risulta dall'esame della rappresentazione grafica è la seguente: se si congiungono con una retta i due punti A e B che rappresentano le soluzioni sature acquose di $Ba(NO_3)_3$ e rispettivamente da $NaNO_3$, questa retta giace in parte nel campo non saturo ACB H_2O, e in parte nel campo $ACBa(NO_3)_2$, il quale rappresenta il complesso di soluzioni sature di $Ba(NO_3)_2$ e di $Ba(NO_3)_2$ solido. Da ciò si deduce che, se si aggiunge alla soluzione satura di $Ba(NO_3)_2$, in acqua pura (A) successivamente quantità sempre maggiori di soluzione B (cioè satura nel solo $Na(NO_3)_2$, dapprima ha luogo separazione di nitrato di bario solido, quindi questo si scioglie di nuovo e si ha una soluzione non satura; se si opera inversamente, se si aggiunge cioè a B quantità crescenti di A, la soluzione diventa dapprima non satura, indi si separa il sale solido $Ba(NO_3)_2$; non ha luogo mai separazione di $NaNO_3$ solido.

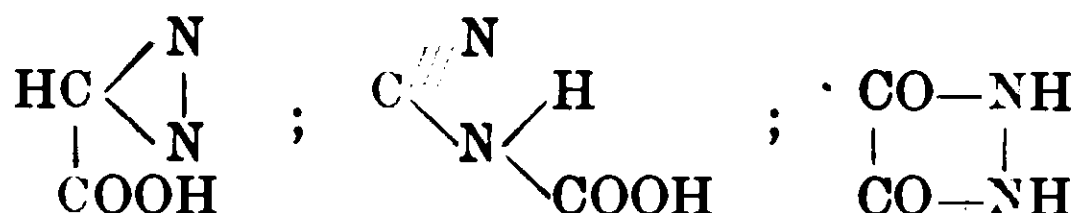
Regio Istituto Tecnico di Asti, aprile 1911.

Per la costituzione degli acidi fulminurici.

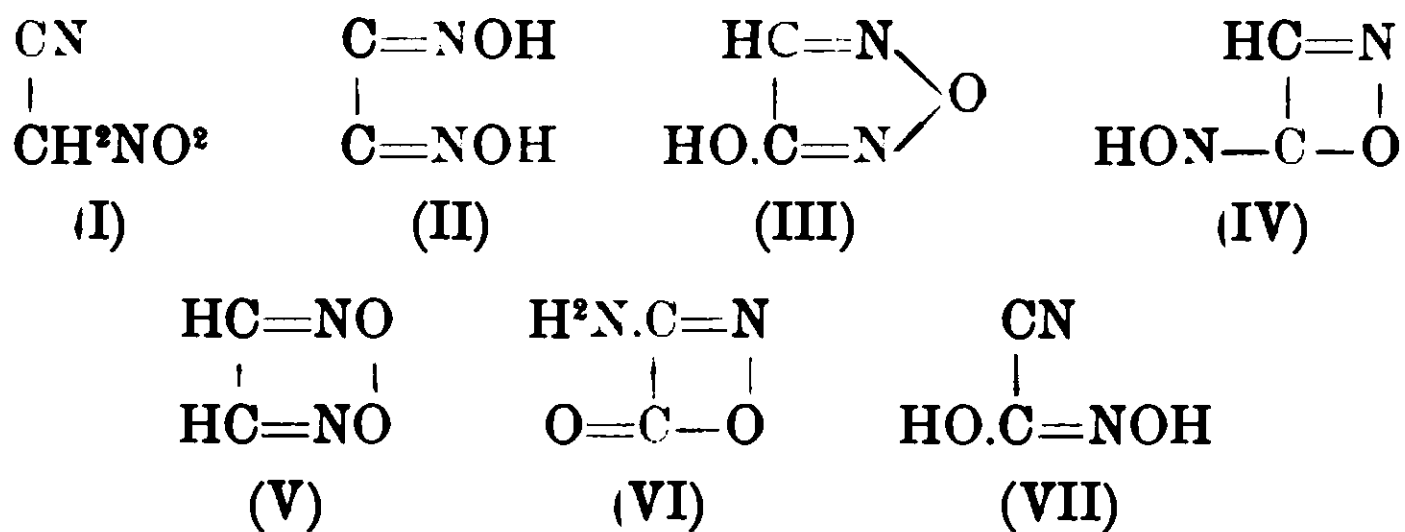
Nota IV di C. ULPIANI.

Sui composti della formula $H^2(C^2N^2O^2)$.

Le sostanze della composizione chimica $H^2C^2N^2O^2$ pur prescindendo dall'acido diazoacetico, dall'acido cianamido-carbonioo e dall'idrazide ciclica dell'acido ossalico,

```
     N          N
HC<  |   ;  C      H   ;  CO—NH
 |   N        \ N /        |   |
COOH             \COOH    CO—NH
```

e soltanto limitandosi a quelle in cui o uno solo o ambedue gli atomi dell'ossigeno sono attaccati all'azoto, sono abbastanza numerose :

```
CN          C=NOH       HC=N\          HC=N
|           |           |     >O       |   |
CH²NO²      C=NOH       HO.C=N/     HON—C—O
(I)         (II)        (III)          (IV)

   HC=NO      H²N.C=N          CN
   |   |          |  |         |
   HC=NO       O=C—O       HO.C=NOH
   (V)         (VI)          (VII)
```

Quasi tutte queste formolo hanno un certo interesse, perchè quasi tutte ebbero l'onore di essere proposte come formole dell'acido fulminico prima che per quest'acido fosse accettata dopo il 1895 la formola monocarbonidica =C=NOH del Nef.

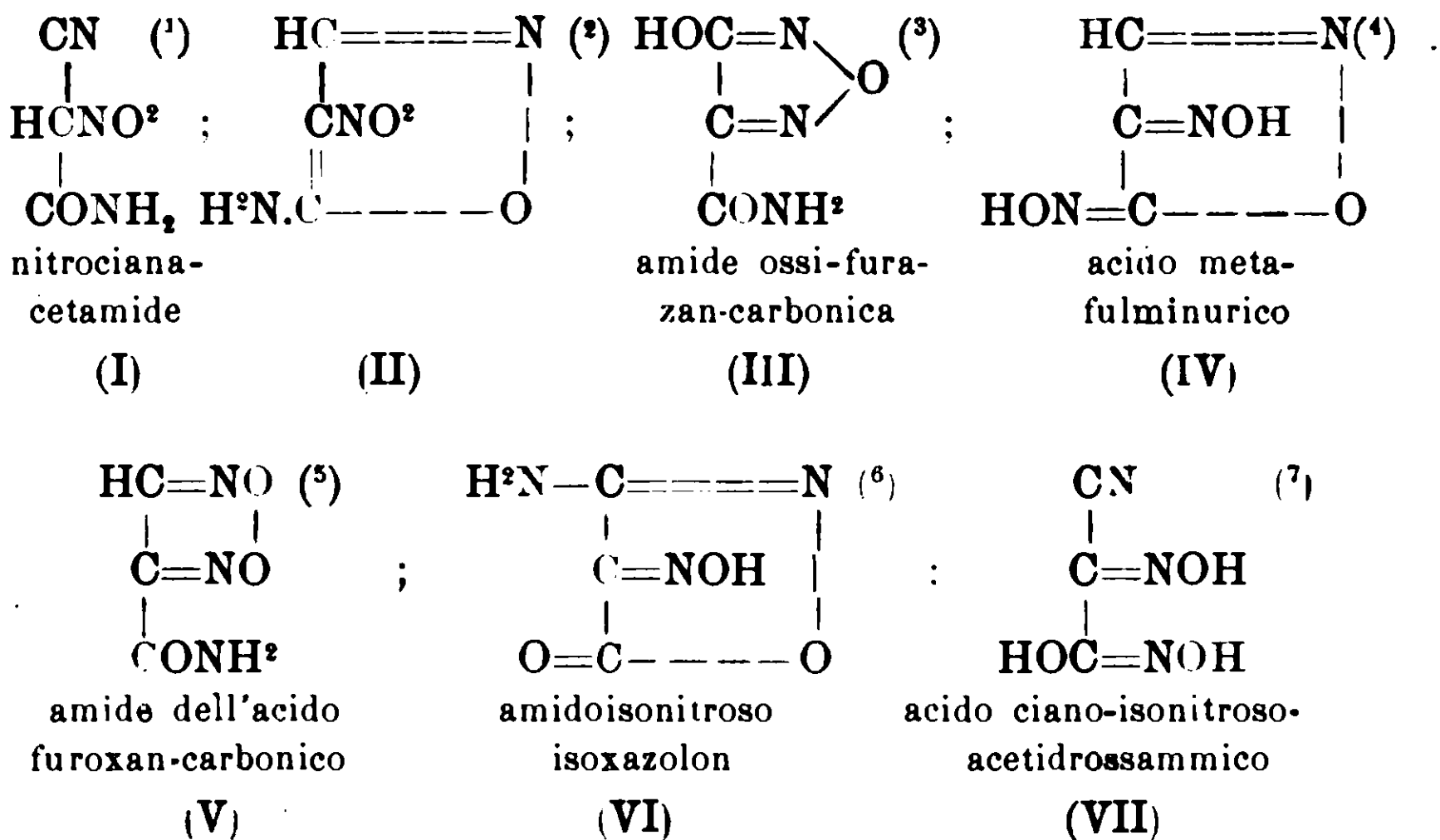
Così la 1ª formola di nitroacetonitrile fu proposta da Kekulè (¹) nel 1856; la 2ª di dicarbilossima dallo Steiner (²) nel 1883; la 3ª di ossifurazano dal Diwers (³) nel 1884; la 4ª dall'Armstrong (⁴) nel 1885; la 5ª di gliossim-perossido dallo Scholl e dall'Holleman (⁵) nel 1892.

Oltrechè per questi rapporti con gli studi sulla costituzione dell'acido fulminico, queste formole hanno poi interesse perchè

(1) Ann. 101, pag. 200.
(2) Ber. 16, pag. 1484.
(3) Journ. of. Chem. Soc. 45, pag. 19.
(4) Journ. of. Chem. Soc. 47, pag. 70.
(5) Rec. d. trav. Chim. 11, pag. 258.

sono in relazione con altrettante sostanze a 3 tre atomi di carbonio della composizione $C^3N^3O^3H^3$, alle quali si può dare il nome di sostanze fulminuriche per la loro più o meno acoertata o possibile derivazione dall'acido fulminico.

```
CN  (1)   HC=====N (2) HOC=N     (3)        HC=====N(4)
|          |      |     |   \O               |      |
HCNO²  ;  CNO²    | ;   C=N/      ;          C=NOH  |
|          ||     |     |                    |      |
CONH₂  H²N.C-----O      CONH²          HON=C-----O
nitrociana-             amide ossi-fura-      acido meta-
cetamide                zan-carbonica         fulminurico
  (I)       (II)          (III)                 (IV)

HC=NO (5)       H²N-C=====N (6)        CN         (7)
|   |               |     |            |
C=NO      ;         C=NOH |      :     C=NOH
|                   |     |            |
CONH²           O=C-----O          HOC=NOH
amide dell'acido    amidoisonitroso    acido ciano-isonitroso-
furoxan-carbonico   isoxazolon         acetidrossammico
  (V)                 (VI)               (VII)
```

Mentre però quasi tutte queste sostanze $C^3N^3O^3H^3$ sono state preparate, non è il medesimo caso per le corrispondenti a 2 atomi di carbonio. Se si eccettui il nitroacetonitrile di cui fra poco diremo la lunga e bizzarra storia, le altre sostanze non esistono se non allo stato di formule.

Avendo iniziato alcune ricerche per preparare queste sostanze interessanti non solo per se stesse, ma per i loro rapporti coll'acido fulminico e con le sostanze fulminuriche, esporrò in questa IV nota i primi tentativi da me fatti in questa direzione.

Nella prima parte di questo lavoro sarà esposta la storia del nitro-acetonitrile e le ricerche da me fatte per dare la vera for-

(1) Conrad e Schulze, Ber. 47, pag. 738.

(2) Ulpiani, Per la cost. degli ac. fulm. Nota V.

(3) Ulpiani. Per la cost. degli ac. fulm. Nota VII.

(4) Wielande Hess. Ber. 42, 1346.

(5) L'acido corrispondente è stato preparato da Wieland, Semper e Gmelin, Ann. 367, pag. 66.

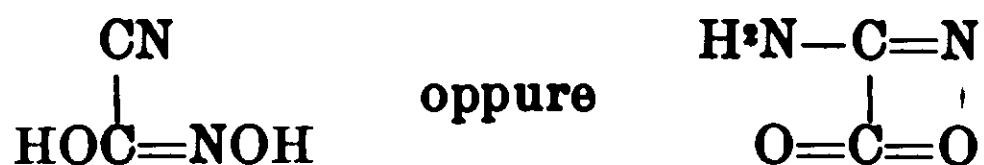
(6) Wieland e Groselm. Ann. 367, pag. 90.

(7) Nef. Ann. 280. pag. 305.

mula di struttura ai due composti ottenuti dallo Steiner nell'azione dell'acido solforico concentrato sul fulminurato d'ammonio.

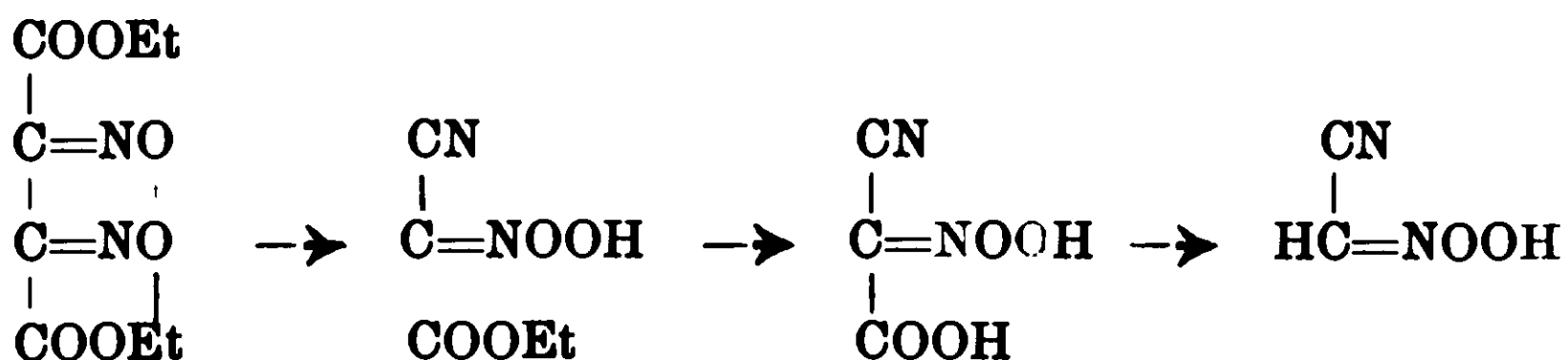
Nella seconda parte saranno esposti i tentativi fatti in collaborazione col Dott. A. De Dominicis sull'ossidazione della gliossima per giungere al furoxano, composto non ancora preparato.

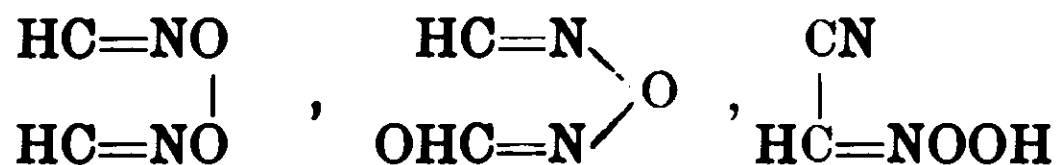
Nella terza parte in collaborazione col Dott. N. Sciacca sarà descritta l'azione dell'idrossiiamina sull'etere ciano-carbonico, esperienza istituita per giungere ai due composti $C^2N^2O^2H^2$:

$$\begin{array}{c} CN \\ | \\ HOC{=}NOH \end{array} \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{c} H^2N{-}C{=}N \\ \quad | \quad | \\ O{=}C{=}O \end{array}$$

I.

Sul « Nitro-acetonitrile ».

Fin dal 1905 [1] per azione dell'ebollizione prolungata con acqua sull'etere furoxandicarbonico io sono giunto all'etere nitrocianacetico, all'acido nitro-cianacetico e al « vero » nitro-acetonitrile.

$$\begin{array}{l} COOEt \\ | \\ C{=}NO \\ | \\ C{=}NO \\ | \\ COOEt \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}NOOH \\ \\ COOEt \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}NOOH \\ | \\ COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CN \\ | \\ HC{=}NOOH \end{array}$$

Di questi composti (allora non conosciuti) io descrissi le proprietà ed il modo di preparazione e analizzai rispettivamente per il 1° il sale d'ammonio e il sale d'argento, per il 2° il sale di bario e per il 3° il sale d'ammonio ed il sale d'argento: soltanto in quell'epoca io non potetti dare le loro formule di struttura, perchè era allora universalmente noto ed accettato in tutti i libri di testo che il nitro-acetonitrile fosse stato preparato da Steiner nel 1876 e che fosse una sostanza cristallina fondente a 40°, insolubile nell'acqua, di odore irritantissimo ecc. Per questo fatto discutendo le formule possibili da assegnarsi all' aggruppamento $H^2(C^2N^2O^2)$ nei composti da me ottenuti

$$\begin{array}{c} HC{=}NO \\ | \\ HC{=}NO \end{array}, \quad \begin{array}{c} HC{=}N \diagdown \\ \qquad O \\ OHC{=}N \diagup \end{array}, \quad \begin{array}{c} CN \\ | \\ HC{=}NOOH \end{array}$$

[1] Rend. Soc. Chim. Roma, Sed. 26 nov. 1905.

io fui costretto a concludere: « ora di questi composti solo il ni-
« tro-aceto-nitrile è conosciuto ed è una sostanza cristallizzata in
« grandi prismi che fondono a 90°; quindi l'olio della formula
» $H^2(C^2N^2O^2)$ ottenuto dall'A. non può essere che o l'ossifurazano o
« il primo termine della serie dei dinitrosi-perossidi così bene il-
« lustrata dall'Angeli ».

In seguito nel 1908 Steinkopf e Bohrmann [1] dimostravano che il composto dello Steiner fondente a 40° non era vero nitro-acetonitrile, il quale fu da loro preparato dall'acido metazonico e poi per altre vie che non lasciavano alcun dubbio sulla sua autenticità.

Nel 1909 poi Conrad e Schulze [2] preparavano l'etere nitro-cianacetico per ossidazione con permanganato dell'etere isonitroso cianacetico.

Questi due prodotti, etere nitrocianacetico di Conrad e Schulze e nitroacetonitrile di Steinkopf e Bohrmann, sono assolutamente identici ai due prodotti da me ottenuti nella demolizione dell'etere furoxandicarbonico e di cui, pur descrivendone le proprietà e il modo di preparazione e dandone la esatta formula grezza, non potei tuttavia dare nei 1905 la formula di struttura, perchè trovai il posto del nitroacetonitrile occupato dal preteso nitroacetonitrile dello Steiner.

La identità del mio etere con quello di Conrad e Schulze è stata ampiamente dimostrata nel mio lavoro precedente (Nota III): per quanto si riferisce ora alla identità dei due composti $C^2N^2O^2H^2$ preparati da me e da Steinkopf e Bohrmann dirò che le due sostanze oltre al possedere identiche proprietà fisiche e chimiche presentano in comune le seguenti caratteristiche reazioni:

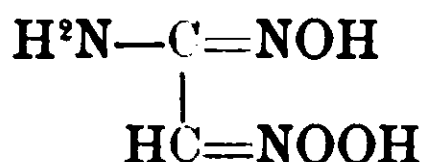
1) Il sale ammonico $C^2N^2O^2H^2NH^3$ da me preparato trattato con nitrato sodico ed acido solforico diluito e poi con alcali dà come quello dei due citati autori una intensa colorazione rossa.

2) gr. 0,25 del mio prodotto sciolti in 6 cc. d'acqua sono trattati con bromo liquido, a goccia a goccia agitando dopo l'aggiunta di ogni goccia. Alla settima goccia il liquido incomincia ad intorbidarsi e aggiungendo ancora alcun po' del reattivo si deter-

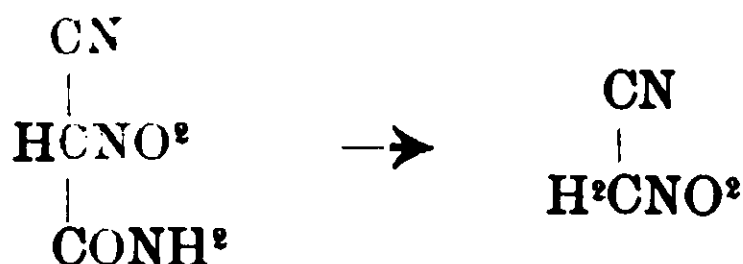
(1) Ber. XXXXI, 1044.
(2) Ber. XXXXII, pag. 738.

mina la formazione di un olio pesante e fortemente irritante le mucose ossia del dibromo-nitro-acetonitrile, del tutto identico a qnello ottenuto da Steinkopf e Bormann nelle medesime condizioni.

3) gr. 1 del medesimo sale sciolto in pochissima acqua viene trattato con una soluzione acquosa concentrata di gr. 0.7 di cloridrato di idrossilammina. Dopo 24 ore si depositano i cristalli giallognoli della nitro-etenil-amidossima

$$\begin{array}{l} H^2N—C=NOH \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad HC=NOOH \end{array}$$

ottenuta nelle medesime condizioni da Steinkopf e Bohrmann. La sostanza da me preparata esplode a 108° e ha il medesimo contenuto in azoto e le medesime solubilità di questa sostanza. In soluzione anche diluitissima dà con cloruro ferrico la medesima intensa colorazione violetto scura.

Sembra che Steinkopf e Bohrmann abbiano ripetuta la preparazione di Steiner e ottenuto il composto fusibile a 40° perchè essi dicono di aver trovato che questo corpo trattato con acido nitroso non dà la reazione degli acidi nitrolici caratteristica del nitro-gruppo primario. In ogni caso essi non hanno proseguito ulteriormente le indagini sulla natura di questo prodotto fusibile a 40° che ha usurpato per 35 anni il posto del vero nitro acetonitrile. Io mi sono proposto di definire in modo esauriente questa questione tanto più che l'esperienza di Steiner ha un certo interesse storico perchè appunto in base a questa presunta preparazione del nitro-acetonitrile dal fulminurato d'ammonio, ossia in base ad un errore, lo Steiner potè fiu dal 1876 assegnare la sua vera formula di struttura ossia la formula di nitro-ciano-acetamide all'acido fulminurico di Liebig.

$$\begin{array}{c} CN \\ | \\ HCNO^2 \\ | \\ CONH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CN \\ | \\ H^2CNO^2 \end{array}$$

Lo Steiner scioglieva una parte di fulminurato d'ammonio in 5 o 6 parti di acido solforico inglese.

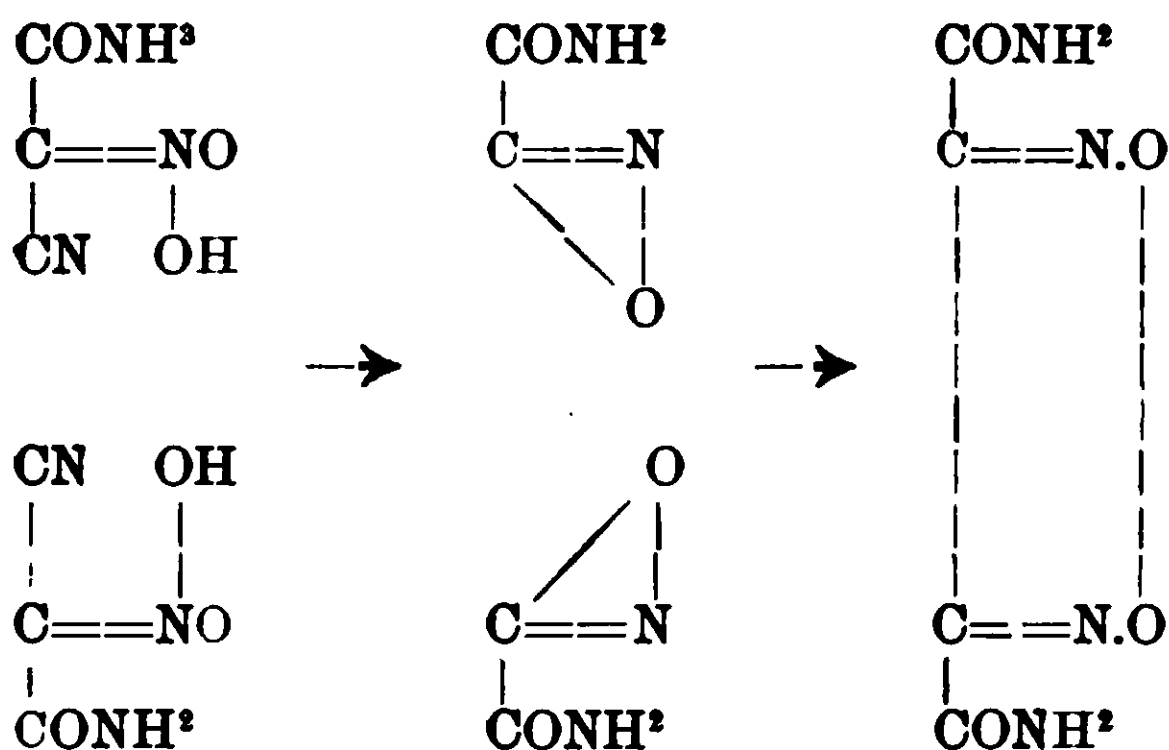
Se ora egli dopo aver fatta la mescolanza in un palloncino a cui era connesso un lungo tubo di vetro lasciava stare il tutto

senza agitare e senza raffreddare e anzi scaldava leggermente dopo un po' di tempo si determinava una viva reazione, un forte schiumeggiamento, un enorme sviluppo di gas fortemente irritanti le mucose mentre nelle pareti fredde del tubo si depositavano cristallini o goccioline oleose che, con lo stare, cristallizzavano. Si raccoglie e ricristallizza il prodotto lavando il tubo con etere e facendo evaporare l'etere. Il composto fonde a 40°.

Se invece, dopo aver fatto la mescolanza egli continuava ad agitare il palloncino raffreddando continuamente con acqua o ghiaccio, la violenta reazione sopradescritta non si produceva e si aveva soluzione completa e tranquilla del fulminurato d'ammonio nell'acido solforico concentrato. Dopo un po' di tempo egli aggiungeva, sempre raffreddando, a goccia a goccia dell'acqua in questa soluzione. L'aggiunta dell'acqua determinava la formazione di un precipitato che fu raccolto su di un filtro e lavato. Si ottenne così una sostanza quasi insolubile nell'acqua fredda, un po' più solubile nell'acqua bollente da cui poteva facilmente essere ottenuta pura per cristallizzazione. La sostanza fondeva a 216° e fu abbastanza esattamente e ampiamente studiata dallo Steiner nelle sue proprietà fisiche e nel suo comportamento chimico.

Del primo prodotto fondente a 40° ottenuto nell'azione a caldo dell'acido solforico concentrato sul fulminurato d'ammonio lo Steiner, per la scarsezza del materiale, non fece analisi, ma lo battezzò senz'altro come il nitro-aceto-nitrile: di questo 2° corpo fondente a 216° ottenuto nella medesima reazione, ma a freddo, fece l'analisi elementare da cui risultò della formula $C^2N^2O^2H^2$ ossia della composizione appunto del nitro-acetonitrile. In modo affatto arbitrario lo Steiner allora concluse che il 1° corpo fosse il vero nitro-acetonitrile e che il 2° ne fosse il polimero.

Che questo 2° corpo fondente a 216° non sia affatto il polimero del nitro-acetonitrile, ma che sia invece la diamide furoxan dicarbonica, io l'ho già dimostrato nella prima nota fin dal 1905, dove ho anche illustrato il meccanismo della sua formazione.

$$\begin{array}{lcccl}
\mathrm{CONH^3} & & \mathrm{CONH^2} & & \mathrm{CONH^2} \\
\mid & & \mid & & \mid \\
\mathrm{C{=\!=}NO} & & \mathrm{C{=\!=}N} & & \mathrm{C{=\!=}N.O} \\
\mid \quad \mid & & \diagdown \ \mid & & \mid \qquad \mid \\
\mathrm{CN \quad OH} & & \mathrm{O} & & \mid \qquad \mid \\
 & \longrightarrow & & \longrightarrow & \mid \qquad \mid \\
\mathrm{CN \quad OH} & & \mathrm{O} & & \mid \qquad \mid \\
\mid \quad \mid & & \diagup \ \mid & & \mid \qquad \mid \\
\mathrm{C{=\!=}NO} & & \mathrm{C{=\!=}N} & & \mathrm{C{=\!=}N.O} \\
\mid & & \mid & & \mid \\
\mathrm{CONH^2} & & \mathrm{CONH^2} & & \mathrm{CONH^2}
\end{array}$$

meccanismo che nelle sue linee generali è stato accettato ed illustrato maggiormente dal Wieland [1].

Ora mi sono proposto di conoscere la natura dell'altro corpo fondente a 40° ottenuto dallo Steiner facendo agire insieme acido solforico concentrato e fulminurato d'ammonio senza agitare e senza raffreddare in modo che si provocasse la violenta reazione sopra descritta. Ho dunque ripetuta molte volte questa esperienza la quale si svolge esattamente come è stata descritta dallo Steiner.

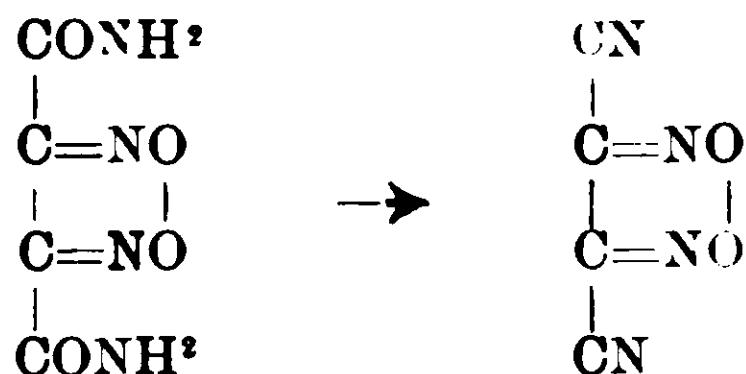
Soltanto io sono stato più paziente e mentre lo Steiner non ha potuto eseguire nessuna analisi per scarsezza di prodotto io ho potuto raccogliere, impiegando oltre 50 gr. di fulminurato d'ammonio, a 3 o 4 gr. alla volta, circa 2 gr. di prodotto che purificato per ripetute cristallizzazioni dall'etere e consecutivo essiccamento su mattonella è stato potuto studiare ed analizzare. La sostanza è solubile nell'alcool, etere, cloroformio, acetone e benzolo, insolubile in etere di petrolio. La sua soluzione eterea è precipitata dall'etere di petrolio in goccioline oleose. Nell'acqua fredda non sembra solubile, nell'acqua calda fonde e svolge vapori che irritano fortemente le mucose e provocano forti stordimenti. La soluzione acquosa, dopo filtrazione, non preeipita con i sali metallici, nè si colora oon cloruro ferrico.

Analizzata ha dato i seguenti risultati:

Calcolato per $C^4N^4O^2$: C % 35,29; H % 0,00; N % 41,17.
Trovato: C » 34,87; H » 0,89; N » 41,32.

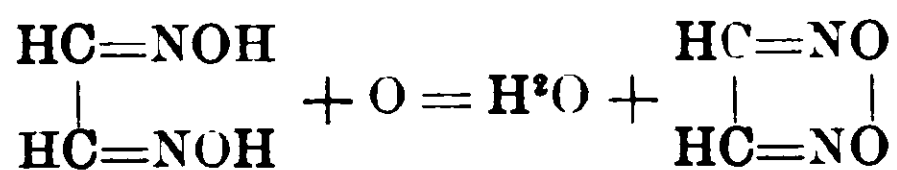
[1] Wieland — Die Knallsäsre — Stuttgart Enke 1909.

Dal modo di preparazione, dai dati analitici e dal comportamento chimico risulta che il preteso nitro-acetonitrile dello Steiner è invece il diciano-furoxano ossia che nell'azione dell'acido solforico concentrato sul fuiminurato d'ammonio se la reazione si fa a freddo si ha la diamide furoxan-dicarbonica se a caldo il cianuro corrispondente

$$\begin{array}{l} CONH^2 \\ | \\ C{=}NO \\ |\quad\;\; | \\ C{=}NO \\ | \\ CONH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}NO \\ |\quad\;\; | \\ C{=}NO \\ | \\ CN \end{array}$$

Così mi è stato possibile risolvere questa questione e dare le vere formule di struttura ai composti ottenuti dallo Steiner nella sua interessante reazione. Ciò che io trovo di maggiormente sorprendente in essa è che se lo Steiner ha errato nello interpretare i risultati delia sua esperienza, pur tuttavia in base appunto a questi risultati errati egli ha potuto abbattere la teoria del Kekulè sulla struttura nitro-acetonitrilica dell'acido fulminico che per oltre 20 anni aveva tenuto il campo incontrastata e nel medesimo tempo darci fin dal 1886 la vera formula di struttura dell'acido fulminurico di Liebig.

II.

Ossidazione della gliossima
(in collaborazione con A. De Dominicis).

$$\begin{array}{l} HC{=}NOH \\ \;\;| \\ HC{=}NOH \end{array} + O = H^2O + \begin{array}{l} HC{=}NO \\ \;\;|\qquad\; | \\ HC{=}NO \end{array}$$

La gliossima adoperata in queste ricerche fu preparata apportando una modificazione al metodo di Meyer [1], ossia facendo agire sul gliossal il solo cloridrato di idrossilammina piuttosto che il cloridrato di idrossilammina insieme con carbonato sodico.

Si sciolse a caldo la dialdeide nella minor quantità di acqua possibile e si lasciò raffreddare. Contemporaneamente si preparò a

[1] Ber., XVI, 505.

parte una soluzione concentrata di idrossilammina, ohe si versò in quella del gliossal, quando quest'ultima era già fredda.

Le proporzioni furono di una molecola di gliossal per due di cloridrato di idrossilammina. Inoominciò quasi subito a formarsi il deposito di gliossima, che divenne molto abbondante dopo 10-12 ore. Allora si filtrò, e le acque madri si estrassero con etere. La soluzione eterea si distillò fino a secchezza.

La gliossima così ottenuta, quella separata dalle acque madri e quella estratta dall'etere, era quasi pura, tanto che bastò una sola cristallizzazione dall'acqua per ottenerla purissima.

Operando così si giunse a un rendimento che si avvicinava molto al teorico, cioè ad un rendimento di circa l' 86 %.

Ossidazione con ipoclorito. — Cominciammo i tentativi servendoci dell'ipoclorito sodico, col quale il Ponzio [1] dalla β-diossima del benzile aveva ottenuto il relativo perossido, e dal canfochinone il perossido della canfochinondiossima.

Gr. 2 di gliossima furono sciolti in 30 co. di una soluzione al 10 % di idrato sodico. Tale soluzione fu versata in 100 cc. di soluzione di ipoclorito sodico ottenuta mediante una corrente di cloro attraverso a una soluzione al 10 % di idrato sodico.

Sebbene la variazione di colore, l'innalzamento di temperatura e un certo sviluppo di gas dimostrassero il verificarsi di qualche reazione, tuttavia non ci fu possibile nè isolare nè identificare nella massa liquida la presenza di nessun prodotto di ossidazione. Identico risultato fu conseguito quando venne ripetuta l'operazione non più alla temperatura ordinaria, ma a quella di 0°.

Ossidazione con acido nitrico concentrato. — Ricorremmo allora all'acido nitrico concentrato con cui l'Holleman [2] aveva ottenuto dal nitroacetofenone il dibenzoilgliossim perossido, e l'Angeli [3] dall' acido α-β-diossimido butirrico l' acido metilgliossimperossidocarbonico.

Gr. 2 di gliossima furono versati a piocole porzioni per volta in gr. 10 di HNO^3 concentrato alla densità di 1,47 che era tenuto sotto 0° da una miscela frigorifera di neve e sale.

(1) Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino XXXXI-419.
(2) Ber. XXI-2837 (1888).
(3) Ber. XXVI-546 (1893).

In fine di operazione la soluzione nitrica, diluita con acqua, fu parzialmente neutralizzata con 25 cc. di soda caustica al 50 %.

Nemmeno qui ci fu possibile accertarci della formazione di nessun composto di ossidazione.

Ossidázione con permanganato -- Pensammo a questo punto di utilizzare le proprietà ossidanti del permangato.

Facemmo uso di una soluzione solforica satura di permanganato potassico, che si ottenne sciogliendo a caldo gr. 50 di $KMnO^4$ in 500 cc. di H^2SO^4 normale e filtrando dopo raffreddamento.

D'altra parte gr. 1 di gliossima veniva sciolto a caldo in 50 cc. di acqua; la soluzione si poneva quindi e si manteneva in bagno freddo.

Nella soluzione della gliossima si facevano allora gocciolare da una buretta e a intervalli da 10 a 12 cc. della soluzione di permanganato. Le prime gocce venivano decolorate stentatamente, mentre per le susseguenti la cosa avveniva con rapidità. In pari tempo la soluzione della gliossima cominciava ad assumere una colorazione giallognola che in fine diventava nettamente gialla, mentre fin dalle prime gocce di permanganato cominciava a determinarsi chiaramente l'inizio di una precipitazione egualmente gialla, che nel procedere della reazione si faceva man mano più abbondante ed in ultimo si raccoglieva ammassandosi nel fondo del recipiente.

Evidentemente nella soluzione si era formato un composto diverso dalla gliossima. Infatti la decolorazione del permanganato era indice di un'ossidazione compiuta, e la precipitazione diceva chiaramente che l'ossidazione aveva determinato il formarsi di un composto insolubile. Nessuna causa d'insolubilizzazione era intervenuta perchè potesse legittimarsi il dubbio che il precipitato fosse di gliossima, la quale d'altronde per aspetto e per colore differisce completamente da questo prodotto giallo.

Questa sostanza fu raccolta per filtrazione e lavata ripetutamente con acqua fredda. Portata al microscopio si dimostrò formata di piccoli cristallini tutti uguali a forma di aghetti, che non avevano nessun punto di rassomiglianza con quelli a forma di foglie di felce della gliossima.

Sulla lamina di platino il nuovo composto si infiamma con estrema violenza appena la lamina stessa viene avvicinata alla fiamma, mentre la gliossima solo dopo essere stata parecchi secondi a contatto con la sorgente calorifera fonde tranquillamente, carbonizza e brucia.

La gliossima fonde a 178°, il nostro prodotto si decompone senza fondere già a 97°.

La gliossima è a freddo discretamente solubile in acqua, alcool ed etere; il prodotto giallo a freddo non si scioglie in nessuno di questi solventi.

La gliossima resiste infine alla ebollizione anche prolungatissima in acqua, mentre il prodotto in esame comincia già a scomporsi alla t. 50°-60°.

Tutti i caratteri del composto ottenuti col permanganato e tutte le sue diversità di comportamento ci convinsero fermamente della sua indiscutibile esistenza come sostanza definita, sebbene rapidamente nell'acqua calda e lentamente nell'acqua fredda tornasse a dare la gliossima.

Infatti osservammo che ponendo gr. 1 del nostro prodotto con acqua in un cristallizzatore sopra un bagno maria, a 50°-60° cominciavano a manifestarsi i segni di una decomposizione che si compiva interamente con sviluppo di gas irritanti. Finita la decomposizione ed avvenuto il raffreddamento, si constatò che il liquido dava con nitrato d'argento ammoniacale e con acetato di rame le reazioni della gliossima, e che l'estratto etereo dello stesso liquido lasciava residuo di gliossima cristallizzata col punto di fusione di 178°

Nell'acqua fredda il fenomeno avveniva più lentamente; gr. 2 dello stesso prodotto si mettevano a stare con molta acqua, che si rinnovava ogni 48 ore per decantazione. L'acqua decantata presentò sempre, per parecchie volte di seguito, le reazioni della gliossima.

Per concludere possiamo dire che tutte le proprietà del prodotto ottenuto per azione del permanganato sulla gliossima sono differentissime da quelle della gliossima e che nessun dubbio può sorgere sulla esistenza del nuovo prodotto.

Piuttosto il fatto del ripristino della gliossima con l'acqua potrebbe suggerire due ipotesi: o che il nostro composto fosse

un sale complesso della gliossima contenente manganese, che per effetto di una idrolisi ripristina la gliossima; o che fosse invece un sale in cui la gliossima funge da base e in cui il prodotto di ossidazione formatosi per azione del permanganato funge da acido, sale che dissociandosi idroliticamente ripristina ugualmente la gliossima.

La sostanza analizzata ha dato i seguenti risultati:

$$N\ \% = 30,64$$
$$C\ \% = 25.91$$
$$H\ \% = 4.08$$

Da questi numeri però non ci crediamo autorizzati a proporre nessuna formula per questo composto, sia perchè le analisi furono eseguite su sostanza contenente ancora impurezze visibili al microscopio tra i cristallini del prodotto e non eliminabili a causa dell'insolubilità del prodotto stesso, sia perchè la combustione di questa sostanza presenta difficoltà enormi per la sua straordinaria infiammabilità. Una volta che la mettemmo a seccare in stufa a 100°, la ritrovammo dopo pochi minuti tutta bruciata e con la carta su cui era posta incenerita, tanto che in seguito fummo costretti a seccarla nel vuoto.

Relativamente alle due ipotesi avanzate sopra, quella del sale di manganese veniva in certo modo avvalorata dal fatto che nel nostro prodotto era facile svelare il manganese sulla lamina di platino con carbonato e nitrato sodico. Si rendeva perciò necessaria una determinazione per stabilire se il metallo non si trovasse semplicemente allo stato di impurezza.

Gr. 0.7930 di sostanza, furono calcinati al color rosso dopo decomposizione con acqua calda acidificata con acido nitrico. Dettero gr. 0,0021 di ossido di manganese. In base a tale risultato può scartarsi definitivamente l'ipotesi del sale di manganese.

Per quella di un sale di gliossima e perossido volemmo fare una determinazione della quantità di gliossima che viene ripristinata dall'acqua calda.

Gr. 0.9965 furono fatti decomporre a caldo in acqua e questa venne estratta accuratamente e lungamente con etere. L'etere poi lasciò alla distillazione gr. 0.6952 di gliossima.

Questo risultato ci fa ora propendere per la seconda ipotesi.

Il permanganato determinerebbe la formazione del perossido, che si combinerebbe appena formato con l'eccesso di gliossima che si trova nella soluzione; (1 mol. per 2 mol.); l'acqua calda poi darebbe luogo ad un processo d'idrolisi per il quale la gliossima si ripristina nel mentre che il calore opererebbe la scomposizione del perossido.

Le ricerche che faremo su questo campo, formeranno oggetto di una ulteriore comunicazione.

Ossidazione con tetrossido d'Azoto — L' N^2O^4 si preparò mediante distillazione secca del nitrato di piombo. Per raccoglierlo allo stato liquido, necessario a pesarlo, lo si fece passare a traverso un serpentino immerso in un bagno di neve e sale, nel quale era tenuta anche la bevutina in cui l' N^2O^4 distillava.

Gr. 5 di gliossima si versano intanto in 30-40 cc. di etere solforico, non facendo caso della parte che rimane indisciolta. Tale soluzione si preparava in una bevuta della capacità di 200-300 cc.

Con la maggior rapidità possibile si pesavano gr. 5 di tetrossido liquido e immediatamente si versavano su 10-12 cc. di etere assoluto. Questa soluzione di color verde intenso si aggiungeva a quella eterea della gliossima che si manteneva nel frattempo in agitazione.

Allora tutta la massa liquida assumeva una colorazione gialla più o meno marcata, mentre in pochi minuti anche la parte rimasta solida entrava in soluzione. La reazione in sul principio era acccompagnata da una lieve effervescenza.

Dopo 10-12 ore la soluzione, che durante tale tempo era stata tenuta in bagno d'acqua, veniva passata in un largo cristallizzatore che si teneva egualmente in bagno d'acqua fino a quasi completa evaporazione dell'etere. Si formava così una massa cristallina gialla splendente, che lungo le pareti, nelle quali tendeva a depositarsi, assumeva l'aspetto di croste. Ancora umida si filtrava a pompa e si lavava con etere a poche goccie per volta.

Il prodotto ottenuto fonde a 104° con decomposizione. Esso non è molto solubile in acqua fredda; è però solubile in acqua tiepida a 40-50°, mentre si decompone completamente a temperatura superiore sviluppando un gas che irrita le mucose del naso

e degli occhi. La soluzione dell'acqua tiepida cristallizza solo per completa o quasi completa evaporazione. E' discretamente solubile in alcool che come l'acqua lo decompone a caldo. Molto più solubile è in etere. E' poi estremamente solubile in acetone, da cui riprecipita per aggiunta di molto cloroformio in laminette argenteo-splendenti.

Non potemmo mai essere sicuri della sua completa purificazione. Infatti dall'acqua, come si è detto, non cristallizza che per quasi totale evaporazione dell'acqua stessa; dall'acetone riprecipita in troppo scarsa quantità. Così si ricorse al seguente modo: si scioglieva in etere, si lasciava evaporare, e quando era ancora umido si faceva succhiare dalla pompa. Ciò fu fatto per tre volte di seguito. Tuttavia al microscopio si vedeva ancora, sebbene in quantità molto diminuita, una varietà di cristalli alquanto diversi da quelli della massa generale.

In tale stato fu portato all'analisi. Eccone i risultati:

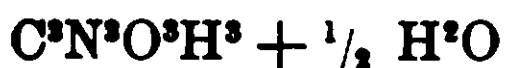
					Calcolato
N %	34,26	31,77	33,62	32,4	33,3
C »	20,16	20,25	20,9	21,12	10,05
H »	3,16	3,21	3,35	3,36	3,2

Sale ammonico — Il sale ammonico fu preparato sciogliendo il composto in etere, precipitando con soluzione alcoolica concentratissima di NH^3 e lavando con etere. Alle prime gocce il liquido si colorava semplicemente, ma in seguito cominciava a dare un leggero intorbidamento, che in fine diventava un bel precipitato rosso scarlatto, pulverulento solubile in acqua ed alcool che si scompone in acqua calda e che brucia con la stessa facilità del suo acido. Reagisce neutro.

All'analisi dette i seguenti risultati.

			Calcolato
N %	39,12	—	39,1
C »	16,75	16,50	16,7
H »	4,43	4,87	4 8

Questi dati analitici ci portano a proporre per il nostro composto fondente a 104° la formula bruta

$$C^2N^2O^2H^3 + {}^1/_2\ H^2O$$

e per il suo sale ammonico

$$C^2N^2O^2H^3 . NH^3 + {}^1/_2\ H^2O$$

I trovati per il composto che fonde a 104° non rispondono perfettamente con i valori calcolati; ma ciò è dovuto, secondo noi, al fatto che la combustione di questo prodotto, che brucia con estrema rapidità, è oltremodo difficile e che il prodotto stesso fu portato all'analisi in uno stato di purezza discutibile.

Provammo ad analizzare la parte mediana del precipitato che ottenemmo sciogliendo il prodotto in acetone e aggiungendo frazionatamente cloroformio. Si ebbero valori molto migliori.

Calc. per $C^2N^3O^3H^3 + {}^1/_2 H^2O$: N = 33,3; C = 19,05; H = 3,2
Trovati: N = 33,4; C = 19,5 ; H = 4.03

Non potemmo eseguire altre analisi sul prodotto purificato, data la scarsa quantità di cui disponevamo. D'altra parte nel prodotto ottenuto direttamente dalla reazione o purificato per cristallizzazione dall'etere esisteva certamente un' impurezza, perchè facendone il sale d'ammonio, sciogliendo questo sale in acqua ed estraendo questa soluzione con etere, passava nell'etere una sostanza che certamente si trovava nell'acido e che non si era combinata con l' NH^3. Questa sostanza solubile in acqua calda si potè cristallizzare senza difficoltà. Essa conteneva una percentuale più alta di carbonio e più bassa di azoto, e doveva essere la causa per cui nelle analisi del nostro prodotto trovavamo costantemente più carbonio e meno azoto.

Infatti l'analisi ha dato:

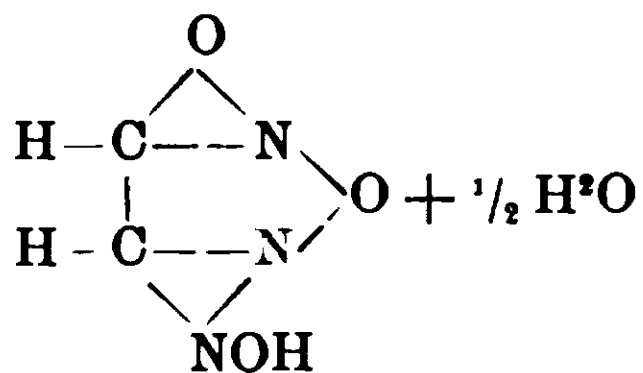
N °/₀ = 30.81
C °/₀ = 27,01
H °/₀ = 4,11

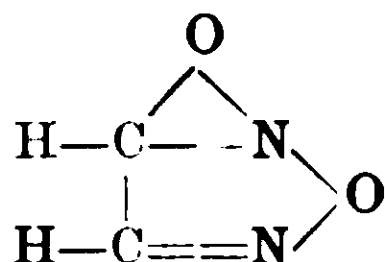
Finalmente l'attendibilità della formola grezza

$$C^2N^3O^3H^3 \ {}^1/_2 H^2O$$

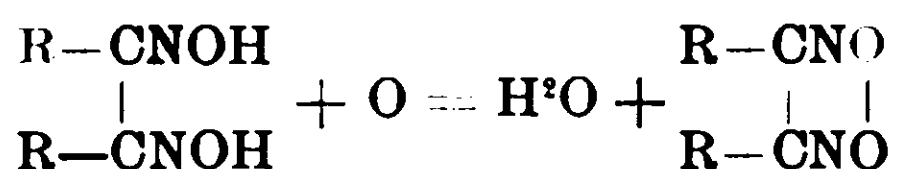
per il prodotto fondente a 104° è confermata dall'analisi del suo sale ammonico i cui valori corrispondono molto bene con i teorici.

In quanto alla formula di struttura a noi sembra possibile come ipotesi di lavoro la seguente

$$\begin{array}{l} \quad\;\; O \\ H-C---N \\ \quad\; | \qquad\quad >O + {}^1/_2 H^2O \\ H-C---N \\ \quad\;\; NOH \end{array}$$

Volendo dare al furoxano la formula proposta dal Wieland cioè

$$\begin{array}{l} \quad\;\; O \\ H-C---N \\ \quad\; | \qquad\quad >O \\ H-C==N \end{array}$$

ci conviene supporre che nell'atto stesso in cui l'ossigeno salta a cavallo tra carbonio e azoto per formare l'anello triatomico, dalla parte opposta (nelle condizioni da noi scelte, con l' N^2O^4 in soluzione eterea), un gruppo ossimidico entri anch'esso a cavaliere tra un carbonio ed un azoto, formando così simmetricamente un altro anello triatomico.

A questo modo la formazione del furoxano della gliossima si sarebbe verificata, ma con l'ingresso di un nuovo gruppo azotato. E qui giova ricordare che lo School (¹) che fu il primo ad adoperare l' N^2O^4 in soluzione eterea, osserva che l'ossidazione avviene nettamente

$$\begin{array}{l} R-CNOH \\ \quad\;\; | \\ R-CNOH \end{array} + O = H^2O + \begin{array}{l} R-CNO \\ \quad\;\; |\quad | \\ R-CNO \end{array}$$

solo nel caso delle diossime bisostituite, ma che nelle monosostituite, come nella metilgliossima, l'ossidazione è accompagnata dall'ingresso di un gruppo azotato. Attualmente teniamo in corso altre ricerche sull'argomento.

III.

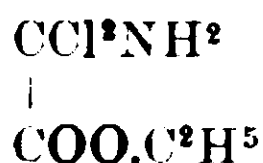
Azione dell'idrossilamina sull'etere cianocarbonico.

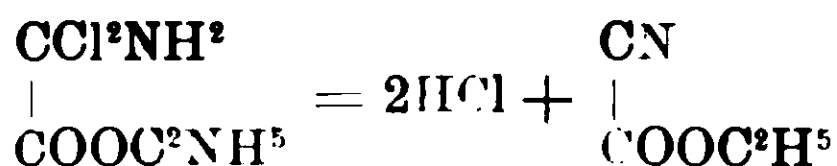
(In collaborazione con N. SCIACCA).

Preparazione dell'etere cianocarbonico. — Per la preparazione dell'etere cianocarbonico abbiamo dapprima adoperato il metodo

(¹) Ber., XXIII, 354.

di Weddige ([1]) consistente nell'azione del pentacloruro di fosforo sull'ossammetano e nella distillazione del cloruro che se ne ottiene. Esso consiste nel mescolare intimamente pesi equimolecolari di ossammetano e di pentacloruro di fosforo: i due corpi reagiscono dietro un leggero riscaldamento dando un miscuglio semiliquido in cui è contenuto il composto

$$\begin{array}{l} CCl^2NH^2 \\ | \\ COO.C^2H^5 \end{array}$$

il quale si separa in polvere sottile trattando il miscuglio con etere di petrolio. Si filtra: il precipitato si lava con etere di petrolio, si asciuga su mattonella e indi si distilla: la porzione che passa a 115°-116° è costituita da etere cianocarbonico:

$$\begin{array}{l} CCl^2NH^2 \\ | \\ COOC^2NH^5 \end{array} = 2HCl + \begin{array}{l} CN \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

Siccome questa preparazione riusciva disagevole specialmente per lo sviluppo dei vapori del pentacloruro, abbiamo preferito in seguito ottenere più comodamente l'etere cianocarbonico facendo agire l'anidride fosforica sull'ossammetano secondo il metodo di Wallach ([2]); l'ossammetano, finemente polverizzato, si mischia, rapidamente e quanto più intimamente è possibile, con ugual peso di anidride fosforica. La massa si distilla e si raccoglie il liquido che passa da 95° a 117°. Questo si ridistilla raccogliendo la porzione che passa a 115°-116°, costituita appunto da etere cianocarbonico. Da gr. 50 di ossammetano si ottengono circa gr. 17 di etere, pari a un rendimento dei 41 $^0/_0$ circa.

Azione dell'idrossilammina sull'etere cianocarbonico — Ottenuto l'etere cianocarbonico, abbiamo fatto agire su di esso una soluzione alcoolica di idrossilammina preparata dal cloridrato in soluzione alcoolica per l'azione di una quantità calcolata di alcoolato sodico. L'etere cianocarbonico si mescola con ugual peso molecolare di idrossilammina in soluzione alcoolica; si distilla a

([1]) J. pr. Ch. (2) 10, pag. 198.
([2]) Ann. 184, pag. 12.

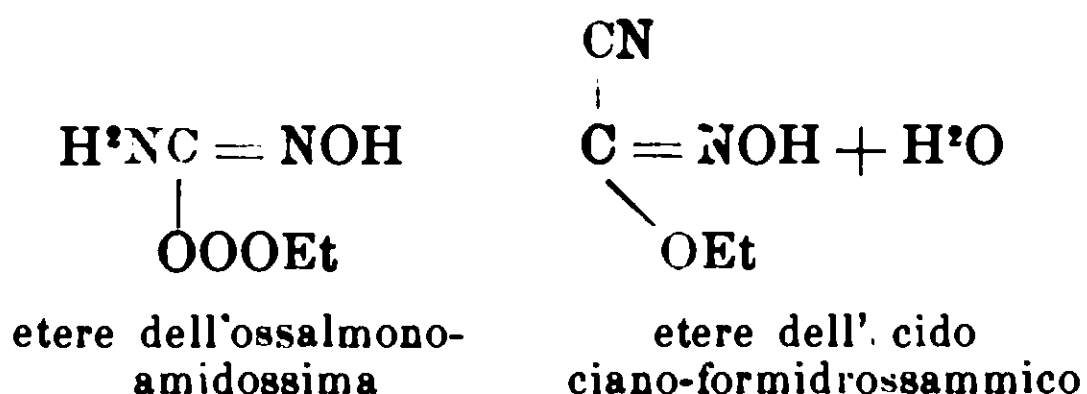
bagnomaria fino a el'minazione dell'alcool. Il liquido per raffreddamento si rapprende in una massa cristallina che viene asciugata su mattonella. Si ridiscioglie in poca acqua e la soluzione acquosa si estrae con etere solforico. Evaporato l'etere il residuo, asciugato alla pompa, si ricristallizza due o tre volte dall'acqua. Si ottengono così dei bei cristalli fondenti a 99–100°, solubili in acqua, in etere, in alcool. La soluzione acquosa dà un precipitato voluminoso di colore verdastro con acetato di rame; dà colorazione rosso violacea, intensissima, con cloruro ferrico; non precipita con nitrato d'argento nè con nitrato mercuroso. L'analisi del prodotto porta alla formola $C^4N^2O^3H^6$ come appare dai dati seguenti:

Calcolato per $C^4N^2O^3H^6$: C °/₀ 36,36: H °/₀ 6.06; N °/₀ 21,37

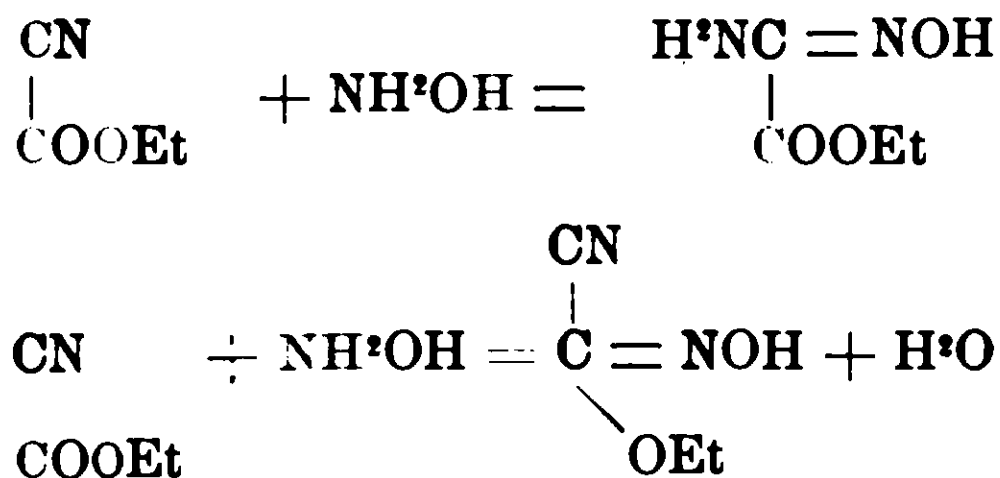
Trovato: C °/₀ 36,10; H °/₀ 5,97; N °/₀ 21,86

Data la via seguita nella preparazione di questo prodotto e data la quantità di idrossilammina adoperata, le formole strutturali probabili che ad esso possono competere sono le seguenti:

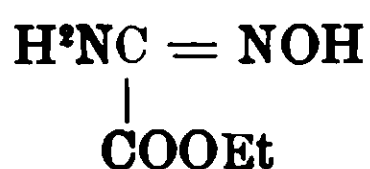
$$\begin{array}{l} H^2NC = NOH \\ \quad | \\ \quad COOEt \end{array} \qquad \begin{array}{l} CN \\ | \\ C = NOH + H^2O \\ \diagdown \\ \quad OEt \end{array}$$

etere dell'ossalmono-amidossima — etere dell'acido ciano-formidrossammico

ed infatti una molecola di idrossilammina di fronte a una molecola di etere cianocarbonico può avere reagito o col gruppo CN dando la corrispondente amidossima, o col gruppo carbossietilico, dando il corrispondente acido idrossammico:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ COOEt \end{array} + NH^2OH = \begin{array}{l} H^2NC = NOH \\ \quad | \\ \quad COOEt \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CN \\ \\ COOEt \end{array} + NH^2OH = \begin{array}{l} CN \\ | \\ C = NOH + H^2O \\ \diagdown \\ \quad OEt \end{array}$$

I risultati dell'analisi non decidono fra le due formole di etere dell' ossalmonoamidossima, o dell' acido ciano-formidrossammico, poichè quest' ultima formola con una molecola d'acqua ha la me.

desima composizione chimica della prima, come pure non decidono le due reazioni caratteristiche presentate dal nostro composto (colorazione rosso-violacea intensissima con cloruro ferrico, precipitato verde e amorfo con acetato di rame), perche tanto le amidossime quanto gli acidi idrossammici, dànno ugualmente le medesime caratteristiche reazioni. Era quindi interessante stabilire se il prodotto contenesse acqua di cristallizzazione; ma riscaldato in stufa ad acqua, per sei ore. non ha perduto di peso, mentre sulle pareti del pesafiltri in cui era contenuto si era formato qualche cristallino, indizio di una incipiente sublimazione. Inoltre sciolto in etere assoluto e sottoposto ad una corrente di HCl secco, dà un precipitato bianco cristallino, che contiene acido cloridrico. Ritengo quindi che al prodotto debba essere assegnata la formola:

$$\begin{array}{l} H^2NC = NOH \\ \quad | \\ COOEt \end{array}$$

a cui spetta il nome di etere dell'ossalmonoamidossima.

Saponificazione dell' etere dell' ossalmonoamidossima. — A gr. 3,315 di etere, disciolto in poca acqua, sono stati aggiunti cc. 50,5 di soluzione normale di NaOH, pari a 2 molecole di NaOH per 1 di etere. Si è notato un leggero riscaldamento. Il miscuglio. lasciato in riposo per dodici ore, si è indi trattato con cc. 50,5 di soluzione normale di H^2SO^4, in modo da neutralizzare la soda aggiunta. In queste condizioni si è subito formato un precipitato pesante, finemente cristallino, che presenta i seguenti caratteri: è quasi insolubile in acqua; insolubile nei solventi organici: fonde a 141° con decomposizione; bollito con acqua si decompone in massima parte; la soluzione acquosa ha reazione nettamente acida: dà un precipitato verdognolo, voluminoso. con acetato di rame; col cloruro ferrico dà intensissima la colorazione rosso-violacea: precipita con nitrato di argento, con nitrato mercuroso e con acetato di piombo; non precipita con cloruro di bario, nè con cloruro mercurico. Non è stato possibile purificare oltre il prodotto, data la facilità con cui si decompone in acqua a caldo; si è perciò preferito neutralizzarlo con soda e farne il sale di argento.

Sale di argento dell' ossalmonoamidossima. — Gr. 1,937 del prodotto, sospesi in poca acqua, sono stati trattati con soluzione normale di NaOH fino a ottenere una soluzione neutra. Sono occorsi cc. 18,4 di soluzione normale, cioè, dentro i limiti dell'errore sperimentale. la quantità calcolata per un acido monovalente di peso molecolare 104 ($C^2H^4N^2O^3$):

Soluzione N di NaOH calcolata per un p. m. di *104*	=	cc. 18,62
Soluzione N di NaOH impiegata	=	cc. 18,40
Peso molecolare calcolato per cc. 18,4 di NaOH	=	*105*

La soluzione precedente è stata trattata con una soluzione contenente gr. 3,16 di nitrato d'argento; il precipitato ripetutamente lavato alla pompa, è stato seccato su mattonella. Al microscopio si mostra costituito da minuti cristalli aghiformi; annerisce alla luce Su una porzione si è tentata la cristallizzazione dall'acqua, ma il prodotto si è in massima parte decomposto, Sono state eseguite due determinazioni di azoto sopra il sale ottenuto direttamente per precipitazione con nitrato d'argento ed hanno dato i seguenti numeri:

Calcolato per $C^2N^2O^3H^3Ag$	Trovato	
N °/₀ 13,27	13.68	13,65

Le due determinazioni di N eseguite sul sale d' argento e la determinazione del peso molecolare eseguita alcalimetricamente sul composto fondente a 141° ottenuto per l'azione della NaOH sull'etere $C^4N^2O^3H^8$, mostrano che è avvenuta la saponificazione dell'etere secondo la equazione:

$$\begin{matrix} H^2NC = NOH \\ | \\ COOC^2H^5 \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} H^2NC = NOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + C^2H^5OH$$

e che nel composto fondente a 141° si è ottenuta la ossalmonoamidossima.

La ossalmonoamidossima così ottenuta in una reazione che non lascia alcun dubbio sulla sua costituzione, dimostra che al composto fondente a 158° ottenuto da Hollemann per azione dell'acido cloridrico sulla oxalen-diamidossima non spetta la formola

di amido ossima ma bensì quella di acido idrossammico come fu già sostenuto da uno di noi [1] e confermato da Pickard, Allen, Bowdler e Carter. [2]

Portici, Stazione chimico-agraria, agosto 1911.

Argento colloidale.

Nota di A. PAPPADÀ.

(Giunta l'11 agosto 1911)

L'argento allo stato colloidale si può ottenere per via chimica e per via elettrica. Si ottiene la soluzione colloidale per via chimica riducendo con destrina il nitrato d' argento in soluzione alcalina. Per via elettrica si prepara col metodo del Bredig, ossia per polverizzazione catodica, quando si forma l'arco di luce sott'acqua fra due elettrodi di argento della grossezza di un millimetro di diametro e con corrente di 110 volta e 4 a 8 ampères. Bisogna operare con acqua pura esente di acido carbonico e senza alcuna traccia di alcali. Il colore della soluzione che si ottiene con questo metodo varia dal rosso scuro al verde oliva carico; la soluzione diluita prende il colore giallognolo.

La soluzione colloidale di argento è molto stabile ed anche dopo qualche anno non lascia sedimento. E Cotton e Mouton riescono a conservare intatte soluzioni di argento dopo sei anni dalla preparazione. Una soluzione colloidale di argento preparata con 60 volts è concentrata e bruna, contiene dei granuli di cui la grandezza varia in limiti molto larghi; mentre una soluzione preparata con 30 volts è diluita e mostra all'osservazione ultra microscopica granuli pressochè della medesima grandezza e differenti tra di loro per la diversa colorazione.

L' aspetto dell'argento colloidale, come osserva Zsigmondy, è molto interessante: si vedono con l' ultra-microscopio particelle bleu, violette, gialle, verdi, rosse, ed i movimenti browniani da cui esse sono animate, hanno una grande vivacità. Con l'aiuto dell'ultra-microscopio, specie per questo idrosolo, è stato possibile fis-

(1) Gazz. Chim. Ital., t. XXXII, p. I, 1902

(2) J. Ch. Soc., Vol. LXXXI (1902) - 1565.

sare l'andamento della coagulazione. Se si fa diffondere lentamento nell'idrosolo d'argento una soluzione di solfato di alluminio, si osserva l'aspetto del liquido modificarsi. In luogo dei punti isolati, assolutamente indipendenti, si vedono degli aggruppamenti composti al principio di due o tre punti l'uno. Dopo poco gli aggruppamenti aumentano nel numero delle particelle. E se si osserva con pazienza, è possibile anche fissare il momento in cui una particella va a depositarsi sugli aggruppamenti già formati.

Tutti gli sperimentatori insistono su queste due circostanze:

1° Che il liquido colloidale, prima del contatto con l'elettrolita, è costituito da particelle separate da distanze microscopiche e dotate di movimenti indipendenti tra di loro.

2° Che gli aggruppamenti si ottengono solo dopo la coagulazione e che questi non sono dotati di movimenti browniani simili ai primi.

Le importanti osservazioni ultramicroscopiche trovano la loro interpretazione teorica nella mia ipotesi sulla coagulazione. Questa, cioè, dipende dal bombardamento dei ioni diffondentesi in seno al colloide non permeabile ad essi. Il solfato di alluminio è un energico coagulante dell'argento colloidale; se si lasciano diffondere lentamente (nella diffusione lenta il fenomeno si può seguire con maggiore precisione), le particelle colloidali di argento sono lanciate le une contro le altre, attraverso le distanze microscopiche, riunendosi così in aggruppamenti di numero sempre crescente, e se si segue attentamente l'esperimento, è possibile osservare quando una particella di dato colore sia lanciata a distanza per fissarsi su aggruppamenti già prima formati e non dotati più di movimenti browniani. E' interessante — io osservo — che le particelle di argento non sedimentino e che siano lanciate in tutte le direzioni.

Se la coagulazione non dipendesse dagli urti dei ioni in tutte le direzioni, ma da semplice neutralizzazione del liquido micellare, si dovrebbe aspettare la sedimentazione regolare, man mano che la falda dell'elettrolita si diffonda. Invece si formano aggruppamenti qua e là in tutte le direzioni con numero crescente di parcelle, e solo dopo qualche tempo si ottiène la sedimentazione. Non è possibile ammettere che i deboli coagulanti, come il cloruro di sodio e di litio, non provochino la coagulazione per parecchi cen-

timetri cubici di soluzione $^N/_{10}$, perchè non siano in proporzioni tali da neutralizzare il doppio strato elettrico della micella, cioè del piccolo numero di ioni fissati sulla particella colloidale, secondo la teoria dell'elettrizzazione di contatto, ammessa da parecchi sperimentatori. Con la mia ipotesi sulla coagulazione « che questa sia provocata dall'urto dei ioni diffondentisi colla « particella colloidale, in modo da modificarne i movimenti brow- « niani » si può facilmente spiegare come l'aggiunta di parecchi centimetri cubici di elettroliti con cationi ($Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$.) di debole velocità di diffusione non avvenga la coagulazione. I cationi $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, data la loro debole velocità di diffusione, determinano in un dato tempo, un numero minore di urti e con intensità minore dei cationi $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, (di maggior velocità di diffusione) che non son capaci di modificare i movimenti browniani delle particelle colloidali.

E se la particella, a parer mio, non ha modificati i suoi movimenti browniani, non è in istato di neutralizzare il doppio strato elettrico, e permane allo stato colloidale. L'OH', secondo la nota regola del Perrin, dovrebbe stabilizzare l'argento colloidale, e per la ipotesi sulla natura elettrica dei colloidi, da molti accettata, la fissazione di questo ione comunica la carica elettrica alla particella colloidale. Infatti, l'argento colloidale, per via chimica, si ottiene in presenza di quest'anione.

Io ho osservato che soluzioni $^N/_{200}$ di potassa caustica non coagulano l'argento colloidale, come pure non provocano la coagulazione le soluzioni $^N/_{200}$ di elettroliti di differenti anioni e del medesimo catione $K^{\cdot}$.

Ho pure osservato che, aumentando la concentrazione della potassa caustica, la coagulazione dell'argento ha luogo; ed infatti, aggiungendo a 2 cm³ di soluzione d'argento di concentrazione di grm. 0,06 $^0/_0$ un centimetro cubo di KOH $^N/_{10}$, ed anche più concentrata, si provoca la coagulazione. Medesimi risultati si ottengono con la soda caustica e con Na_2HPO_4.

Per quest'ultimo sale la coagulazione non viene provocata da soluzione $^N/_{10}$ ma da soluzione più concentrata. Questi risultati dicono che aumentando il numero degli urti dei ioni (aumentando cioè la concentrazione) la coagulazione viene provocata anche dagli elettroliti che fissano l'argento colloidale nel momento della

sua preparazione; e perciò l'azione di fissazione dell'OH' sulle soluzioni metalliche si esplica al momento della polverizzazione metallica.

E' intempestivo discutere, in questa memoria, perchè alcune sostanze più che altre determinino o favoriscano la soluzione colloidale, se prima io non renda note le mie ricerche « sulla formazione delle soluzioni colloidali ».

Già altra volta « sulla natura elettrica dei colloidi » (1) dissi che l'azione fra il colloide e la sostanza, che determina o favorisce la soluzione colloidale, è di natura chimica, e che la soluzione colloidale si forma per idrolisi di composti labili fra il colloide e l' altra sostanza. Dissi pure che lo stato colloidale è assunto da tutta la materia, solo quàndo tutto il cristalloide ha dializzato. Questo mio convincimento è confermato da rigorose analisi chimiche eseguite su colloidi, dopo dialisi molto prolungata, E poi, se l'OH' stabilizza i colloidi negativi perchè l' acido silicico è stabilizzato dall'H', come si spiega colla regola del Perrin che la potassa caustica per soluzioni $^{N}/_{10}$ ed anche più concentrate stabilizzi l' argento colloidale all'atto della preparazione, mentre poi provoca, per le medesime concentrazioni, la coagulazione della soluzione dializzata?

Tutti questi fatti sperimentali trovano la loro razionale interpretazione nella mia ipotesi: *che la coagulazione vien provocata dagli urti dei ioni diffondentisi, che hanno per effetto la modificazione dello stato cinetico dalle particelle colloidali, e della susseguente neutralizzazione della carica elettrica col ione di segno opposto a quella della particella medesima, mentre istantaneamente il ione riprende lo stato primitivo per la carica compensatriee del doppio stato elettrico del grano colloidale.*

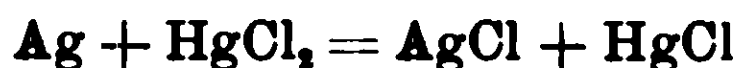
Le prove raccolte nelle tabelle I, II, III e IV dimostrano che l'argento è un colloide negativo simile al ferrocianuro di rame, all'azzurro di Berlino, ecc. Il comportamento degli elettroliti verso questo idrosolo metallico è identico a quello che io ho riscontrato per gli altri colloidi negativi. L'argento colloidale, per il contatto degli elettroliti, coagula quasi istantaneamente, ed in ciò differisce dall'acido silicico, anch'esso colloide negativo.

(1) Gazz. Chim. Ital., 1908.

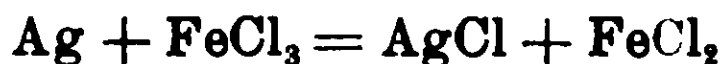
Il coagulo è costituito da fiocchetti, che non ritengono mai tutta l'acqua nella quale il colloide si trovava sospeso. E mentre per gli altri colloidi i fiocchetti del coagulo hanno il medesimo colore della soluzione, per l'argento il colore è differente. Il coagulo è sempre quasi una sostanza polverizzata di color nero. e di colore rosso bruciato molto se si ottiene con HNO_2, H_2SO_4, nitrati o solfati. L'argento colloidale, a differenza dell'acido silicico, del ferrocianuro di rame, dell'azzurro di Berlino, possiede grande tendenza a reagire con molti corpi, e ciò dipende unicamente dalle sue proprietà metalliche, rese maggiormente attive, per la estrema divisione del metallo medesimo. Io ho studiato molto da vicino le proprietà chimiche di questo idrosolo. non solo per fissare il comportamento di coagulazione, che mi è risultato identico a quello degli altri colloidi negativi. ma anche per poter discutere largamente, in una prossima mia nota, una proprietà singolare degli idrosoli metallici sulla decomposizione del perossido di idrogeno.

L'argento colloidale è un energico riduttore; riduce molti sali dal massimo al minimo.

Con $HgCl_2$ agisce riducendolo a HgCl. Le due soluzioni d cloruro mercurico e di argento, messe a contatto a freddo, dopo qualche istante reagiscono; a caldo la reazione è più energica. La soluzione d'argento messa a contatto con quella del sublimato corrosivo si scolora, ottenendosi una soluzione opalescente di cloruro d'argento e cloruro mercuroso. La soluzione colloidale di questi due sali si precipita con acido nitrico, si filtra, ed il precipitato si analizza, come comunemente si opera per identificare i due cloruri uno in presenza dell'altro (Fresenius-Analisi qualitativa). L'analisi identifica in modo preciso e netto la presenza del cloruro d'argento e del cloruro mercuroso; e perciò la reazione è espressa dalla seguente equazione:

$$Ag + HgCl_2 = AgCl + HgCl$$

2° L'argento colloidale riduce il $FiCl_3$ e tutti i sali ferrici a sali ferrosi. Mettendo a contatto le soluzioni di argento colloidale e di cloruro ferrico $^N/_{10}$ esse si scolorano dopo poco; quando sono

nelle volute proporzioni stechiometriche. la reazione quantitativa è espressa:

$$Ag + FeCl_3 = AgCl + FeCl_2$$

3° L'argento colloidale riduce il $KMnO_4$ in soluzione acida di H_2SO_4 secondo l'equazione:

$$2KMnO_4 + 10Ag + 8H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Ag_2SO_4 + 8A_2O$$

Se si mette a contatto una soluzione diluita di permanganato di potassio con l'argento colloidale non avviene coagulazione, ed aggiungendo H_2SO_4 si ottiene scolorimento per la precdente riduzione. senza alcuna precipitazione dell'argento metallico. Si riscontra la presenza dell'Ag ione nel liquido, precipitandolo sotto forma di cloruro d'argento.

4° La soluzione $^N/_{10}$ di KI non provoca la coagulazione dell'argento colloidale, ma reagisce con questo lentamente. L'esperimento si può eseguire come segue: si mettono a contatto due o tre centimetri cubici di argento colloidale, perfettamente puro. con tre o quattro centimetri cubici di ioduro di potassio $^N/_{10}$. Dopo qualche giorno si osserva in fondo alla provetta del ioduro d'argento, e il liquido sovrastante ha reazione alcalina, che si identifica con l'aggiunta di poche goccie di fenolftaleina. Questo indicatore si può anche aggiungere contemporaneamente nel momento del contatto fra il ioduro di potassio e l'argento. Man mano che la reazione avviene e che il liquido sovrastante diventa incoloro, la fenolftaleina mette in evidenza la presenza dell' OH' ione, che si forma.

5° Con soluzioni $^N/_{10}$ di HNO_3 e H_2SO_4 l'argento colloidale precipita nelle medesime condizioni che con HCl; però il precipitato non ha l'aspetto identico a quello che si ottiene con questo ultimo acido. È difficile poter fissare l'azione riducente dell'argento, identificando nella soluzione gli ioni NO'_2 e SO''_2. Cinque centimetri cubici di KNO_3 $^N/_{10}$ aggiunti a due centimetri cubici di argento colloidale non provocano coagulazione, e solo dopo molti giorni si osserva un leggero precipitato, che aumenta se si scalda cautamente il liquido. Se si filtra ed il liquido filtrato si saggia per la ricerca del nitrito ione si osserva una leggerissima colorazione dell'amido iodurato. La presenza del nitrito ione è ancora più vi-

sibile se si aumentano le proporzioni del nitrato di potassio e dell'argento.

6° L'argento colloidale reagisce con l'acido cianidrico, col cianuro di potassio, e reagisce pure con gli alogeni trasformandosi nei rispettivi cloruro, bromuro, e ioduro d'argento, con reazioni molto nette e precise. L'argento colloidale, per le sue specifiche proprietà chimiche, presenta delle apparenti anomalie al comportamento generale, da me riscontrato, nella coagulazione di tutti i colloidi negativi. Come risulta dalle prove raccolte nella tabella N. 1 appare esistere differenza profonda nel potere coagulante fra i cloruri e i bromuri alcalini da una parte, e gli ioduri nitrati e solfati dell'altra. A prima vista sembrerebbe che, nella coagulazione di un colloide negativo, influisca l'anione.

Per le soluzioni $^{N}/_{10}$ di nitrati e solfati si deve stabilire un equilibrio fra l'azione coagulante del catione e l'azione chimica del colloide sull'anione dell'elettrolita. Se noi provochiamo un aumento nell'azione coagulante, aumentando la concentrazione dei cationi, provocheremo a coagulazione. Infatti con soluzioni N di nitrati e solfati alcalini ho ottenuta la coagulazione come per i cloruri ed i bromuri dei medesimi cationi.

Con i nitrati ed i solfati di cationi bivalenti e trivalenti si provoca la coagulazione anche con soluzioni $^{N}/_{10}$ e più diluite, perchè il potere coagulante dei cationi bivalenti e trivalenti, maggiore di quello dei cationi monovalenti, non permette alcun stato d'equilibr o.

Una tale mia idea è luminosamente dimostrata dal comportamento degli ioduri alcalini. Nei ioduri dei metalli alcalini si può dimostrare direttamente che l'apparente anomalia al comportamento di coagulazione risiede nell'azione chimica, che l'argento ha per l'anione. Una soluzione $^{N}/_{10}$ di KI, messa a contatto con una soluzione di argento, non provoca la coagulazione, come fanno il cloruro ed il bromuro del medesimo catione, per la stessa concentrazione, perchè reagisce lentamente.

Per parecchie ore ed anche per qualche giorno la soluzione non si altera visibilmente, poi lentamente si scolora, e mentre si deposita il ioduro d'argento, nella soluzione, sovrastante contemporaneamente si forma l' OH' ione. Se il KI, come tutti gli altri ioduri, si adope a in soluzione concentrata (N), allora, vien provo-

cata la coagulazione istantaneamente, come fanno i cloruri ed i bromuri.

Dimostrate con esperimenti e interpretate le apparenti anomalie nella coagulazione dell'argento colloidale, possiamo anche, per questo idrosolo metallico, fissare il comportamenlo generale di coagulazione.

I. — I composti organici, in soluzione non dissociati, non provocano la coagulazione dell'argento colloidale.

II. — *Gli elettroliti provocano la coagulazione ed il ione che influenza il potere coagulante è il catione, perciò l'argento è un colloide negativo.*

III a. — *Nella serie dei metalli alcalini l'azione coagulante aumenta con l'aumentare del peso atomico del catione, dal Litio al Cesio.*

Fra i cationi manovalenti il più energico coagulante è l'H: ione, e attribuendo la coagulazione ad un fenomeno d'idrodiffusione possiamo dire per i cationi monovalenti in modo più generale:

III b. — *L'azione coagulante aumenta coll'aumentare della velocità d'idrodiffusione del catione e perciò nei cationi monovalenti essa si dispone nel seguente ordine di grandezza:*

$$H^{\cdot} > Cs^{\cdot} > Rb^{\cdot} > K^{\cdot} > Na^{\cdot} > Li^{\cdot}$$

IV. — *L'azione coagulante aumenta coll'aumentare della carica elettrica del catione e propriamente nel seguente ordine grandezza:* $M^{\cdots} > M^{\cdot\cdot} > M^{\cdot}$

PARTE SPERIMENTALE.

L'alcool metilico, etilico, il glucosio, il saccarosio, per soluzioni $^N/_{10}$, N, ed anche più concentrate non provocano la coagulazione.

TABELLA I.

Esperimenti per determinare l'influenza del catione mononalente nella coagulazione.

Argento conc. gr. 0,06 %

Quantità adoperata per ogni prova 2 cm³.

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione	
Denominazione	Conc.		
HCl	N/10	Provoca la coaugulazione con	3 goccie
$CsCl$	»	idem	10 »
$RbCl$	»	idem	21 »
KCl	»	idem	30 »
$NaCl$	»	idem	2 cm³
$LiCl$	»	idem	2 cm³ non compiet.
$CsBr$	»	idem	con 10 o 12 goccie
$RbBr$	»	idem	21 »
KBr	»	idem	30 »
$NaBr$	»	idem	2 cm³
$LiBr$	»	idem	2 cm³
Gli ioduri di metalli alcalini	»	Non provocano coagulaz., ma reagiscono lentamente formando AgJ e $M^{\cdot} + OH'$.	
HNO_3	»	Provoca la coag. con 3 gocce. Il precipitato non è identico a quello ottenuto con HCl.	
I nitrati di metalli alcalini	»	Non provocano la coagulaz. come i cloruri perchè l'Ag spiega una lenta azione chimica sull'anione NO_3'	
H_2SO_4	»	Provoca la coagulazione con tre gocce; il coagulo è identico a quello con HNO_3 N/10.	
I solfati di metalli alcalini	»	Non provocano la coaugulaz. come i cloruri per la medesima ragionee sposta per i nitrati.	

N. B. 30 gocce = 1 cm³

TABELLA II.

Il J' ione si comporta come Br' e Cl' in soluzioni N, perchè l'azione coagulante è aumentata rispetto alla debole azione chimica dell'Argento sull'anione medesimo.

Argento conc. grm. 0,06 %

Quantità adoperata per ogni prova 2 cm³.

Soluzione coagulante: Denominazione	Conc.	Condizioni di coagulazione
CsCl	N	Provocano la coagulazione con 3 o 4 gocce
CsBr	»	
CsI	»	
nitrati e solfati	N	Si comportano egualmente ai soli aloidi
KCl		Provocano la coagulazione con 5 o 6 gocce
KBr		
KI		
I nitrati e i solfati	N	Si comportano egualmente ai sali aloidi
NaCl		Provocano la coagulazione con 7 o 8 gocce
NaBr		
NaI		
I nitrati e i solfati	N	Si comportano ugualmente ai sali aloidi

Tabella III.

Esperimenti per determinare l'influenza dei cationi bivalenti
Argento colloidale con^. 0,06 %
Quantità adoperata per ogni esperimento 2 cm^3

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Conc.	
$BaCl_2$	N/10	
$Ba(NO_3)_2$	»	
$BaBr_2$	»	Provocano la coagulaz. con 1 goccia
$SrCl_2$	»	
$SrBr_2$	»	
$CaCl_2$	»	
$BaCl_2$	N/20	
$SrCl_2$	»	Provocano la coagulaz. con 5 goccie
$CaCl_2$	»	
$BaCl_2$	N/100	
$SrCl_2$	»	Provocano la coagulaz. con 10 goccie
$CaCl_2$	»	

TABELLA IV.

Esperimenti per determinare l'influenza del catione trivalente nella coagulazione.

Argento colloidale conc. grm. 0.06 %

Quantità adoperata per ogni prova 2 cm³

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Conc.	
$AlCl_3$	N/10	Provoca la coagulazione con 1 goccia
idem	N/20	idem
idem	N/100	idem 5 »
$Al_2(SO_4)_3$	N/10	idem 1 »
idem	N/20	idem
idem	N/50	idem 2 o 3 goccie
$FeCl_3$	N/10	è ridotto in $FeCl_2$
$Fe_2(SO_4)_3$	N/10	è anch'esso ridotto.

Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico — Cremona.

Gli arseniuri di stagno.

Nota di N. PARRAVANO e P. DE CESARIS.

Di composti dello stagno con l'arsenico se ne trovano indicati parecchi nella letteratura.

Descamps [1], scaldando in un crogiuolo Sn con un eccesso di As e proteggendo il miscuglio con acido borico, ottenne un arseniuro a cui assegnò la formola Sn_2As_3.

Spring [2] compresse assieme Sn e As sotto forti pressioni, e

(1) C. R. 86, 1065 (1878).
(2) Berichte, 16, 324 (1883).

riuscì a farli combinare avendo così un arseniuro che indicò con la formola Sn_3As_4.

Stead [1], da un miscuglio fuso di Sn e As facendolo solidificare in parte, separò cristalli di un arseniuro, per il quale ritenne probabile la formola Sn_3As_2 in analogia con il fosfuro di stagno di composizione simile da lui pure preparato.

Headden [2] infine, analizzando alcuni prodotti trovati in un antico forno dove erano stati lavorati minerali di stagno, trovò fra l'altro un arseniuro di stagno — impuro di Sn — al quale, in base all'analisi, credette dover assegnare la formola Sn_6As. Stevanovich [3] ha eseguito alcune misure cristallografiche sopra cristalli di presunto Sn_6As; ma, disgraziatamente, questo autore nulla dice di aver fatto per assicurarsi che i cristalli da lui studiati siano effettivamente quelli di un composto definito Sn_6As.

A questi diversi arseniuri corrispondono le seguenti percentuali di stagno in essi contenute:

Su_6As	Sn_3As_2	Sn_3As_4	Sn_2As_3
90,49	70,41	54,34	51,40

Le indicazioni sopra riportate circa gli arseniuri di stagno rimontano però tutte ad un'epoca in cui per decidere se nel caso delle leghe si avesse o no a che fare con composti si adoperavano come criteri la forma cristallina, il peso specifico e la composizione chimica. Se si trovava che questa corrispondeva a rapporti semplici, si concludeva senz'altro di avere a che fare con un composto. Oggi però questi criteri non sono più sufficienti, e la questione si può decidere solo studiando il diagramma di fusione e facendo l'esame metallografico delle leghe.

Noi perciò ci siamo voluti servire di questi mezzi per risolvere la questione dei composti che lo stagno e l'arsenico formano tra loro.

***

Abbiamo adoperato Sn puro di Merck, e As puro di Kahlbaum. Si sono preparate prima leghe il più che possibile ricche di

[1] Jour. of. the Soc. of the Chem. Ind. 16, 206 (1897).
[2] Chem. Central. 1908, I, 602.
[3] Zeit. f. Kristall. 40, 326 (1905).

arsenico fondendo assieme Sn e As in crogiolo, in forno Heraeus sotto carbone, e tenendo il forno chiuso durante tutto il tempo della fusione. Le leghe meno ricche in arsenico furono preparate dalle più ricche aggiungendo a queste quantità calcolate di stagno.

Le leghe più ricche da noi ottenute contenevano il 50 % di As, e solo nei casi più sfavorevoli avevano subito solo superficialmente una leggera ossidazione.

Le esperienze sono state fatte tutte con 30 gr. di miscuglio protetto sempre con carbone. La misura delle temperature è stata fatta col solito apparecchio, una pinza termoelettrica Pt – PtRh di 0,2 mm. di spessore e un galvanometro Siemens.

La tabella seguente contiene i risultati delle esperienze:

Nr.	Composizione in percento in peso		Temperature iniziali di solidificazione	Temperature eutettiche	Durata dell'arresto eutettico
	Stagno	Arsenico			
1	98.07	1.93	322°	227°	300"
2	96,17	3,83	395	227	270
3	94.27	5,73	432	229	255
4	92.37	7,63	458	229	240
5	90.47	9.53	478	229	225
6	88,56	11.44	490	231	215
7	86.63	13,37	508	229	210
8	84.72	15.28	518	231	195
9	82,83	17.17	530	231	180
10	80.93	19,07	538	229	165
11	79,03	20.97	554	231	150
12	77,10	22.90	558	229	135
13	74,61	25,39	565	231	105
14	73,49	26.51	571	231	75
15	71.40	28.60	578	231	60
16	71,97	28.03	576	227	—
17	68 93	31.07	583	578	300
18	66,86	33.14	585	578	225
19	63,20	36.80	586	578	80
20	63.09	36 91	588	578	70
21	62.76	37,24	587	—	—
22	59.87	40.13	587	568	45
23	59.50	40,50	585	568	60
24	56,02	43,98	581	568	225

Le leghe da 1 a 12 durante la fusione non subiscono perdita notevole di peso; perciò la loro composizione è stata calcolata dalla quantità di stagno aggiunta alla lega di partenza ricca di As. Le

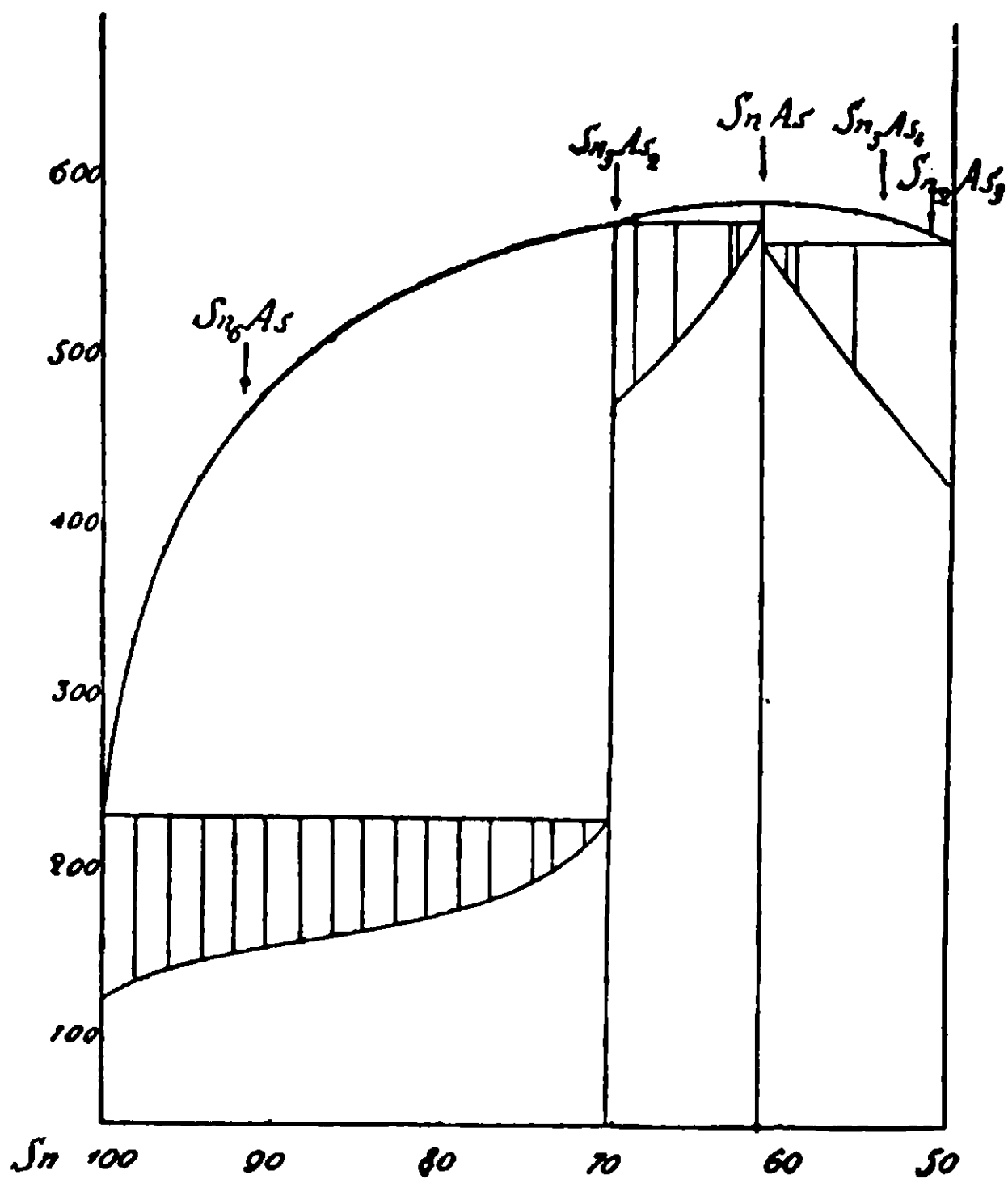
leghe invece dalla 12 in poi diminuiscono di peso durante la fusione. Questa diminuzione è dovuta all'As che si elimina nel mentre che si determina la curva di raffredamento; l'entità della perdita cresce perciò col contenuto di As da 0,1 gr. fino a 1 gr. e più su 30 di lega adoperati nell'esperienza. Per questa ragione per tutte le leghe da 12 in poi la composizione è stata stabilita con l'analisi. Questa veniva fatta fondendo la lega, finemente polverizzata, con un miscuglio di zolfo e carbonato sodico, sciogliendo in acqua calda i solfosali e precipitando dalla soluzione i due solfuri. Questi venivano quindi raccolti su filtro, lavati, seccati e quindi messi in una navicella di porcellana, la quale veniva scaldata in una canna di vetro prima in corrente di idrogeno solforato fino a completa volatilizzazione del solfuro di arsenico, e poi di ossigeno per bruciare il solfuro di stagno che veniva così pesato allo stato di SnO_2. Il metodo ci ha dato ottimi risultati, come abbiamo potuto constatare con numerose prove [1].

I masselli sono stati spaccati per metà, e di queste due parti, una è stata adoperata per l'esame microscopico e l'altra per l'analisi. Siccome, come abbiamo detto, durante l' esperienza queste leghe perdono dell'arsenico, è naturale che le parti periferiche dei masselli sono quelle che più se ne impoveriscono; perciò per l'analisi abbiamo preso campioni di leghe nelle vicinanze immediate del tubo di difesa della pinza, perchè naturalmente la comparsa dei gomiti e dei punti di arresto sulle curve di raffreddamento è determinata in prima linea dalla zona che circonda la canna pirometrica.

Circa i tempi di arresto eutettico occorre tener presente che le esperienze riportate nella tabella son divise in due serie alle quali corrispondono velocità diverse di raffreddamento. Le leghe da 1 a 15 cioè da 100 % fino a circa 70 % di Sn sono state studiate in un forno a gas che si raffreddava abbastanza rapidamente (in circa mezz'ora la temperatura si abbassava da 580° a 220°). Le leghe con meno del 70 % di Sn le avevamo pure incominciate a studiare con lo stesso forno, ma ci accorgemmo presto, con delle esperienze che qui non sono riportate, che per esse questa velocità di raffreddamento era troppo rapida perchè si potessero avere

[1] Vedi-Rose - Analyti. Chemie II, 416 (1871).

sulle curve di raffreddamento indicazioni esatte dei fenomeni che avvengono nei miscugli appartenenti a questo campo di concentrazione. Perciò per le leghe con meno del 70 % di Sn abbiamo rifatto un'altra serie di esperienze, che è quella riportata nella tabella, facendo compiere il raffreddamento in un forno a resistenza di nickel di nostra costruzione, il quale impiegava circa un'ora per raffreddarsi da 590° a 220°. Per questa ragione i tempi di arresto per le leghe da 1 a 15 hanno un valore diverso dai tempi di arresto per leghe da 16 a 24.

Con i dati della tabel'a si è costruito il diagramma di stato riprodotto nella figura.

Il punto di fusione dello stagno non viene quasi affatto abbassato dall'aggiunta di arsenico, almeno praticamente, dati i mezzi di ricerca da noi adoperati. La curva di equilibrio sale in maniera continua dal punto di fusione dello stagno, prima rapidamente e poi più lentamente, fino a circa il 71–70 % di Sn; qui cambia direzione e si svolge quasi pianeggiante per tornare quindi lentamente a decrescere.

Oltre questa curva di fusione sono segnate nel diagramma tre orizzontali eutettiche, la prima a 230°, la seconda a 578° e la terza a 568°. Queste tre orizzontali dimostrano la presenza nel nostro sistema di due composti.

La composizione del primo si stabilisce facilmente: essa corrisponde a quei valori di percentuale a cui si annulla l'eutettico a 230° e a cui corrisponde il limite dell'ascesa continua della curva di fusione, cioè all'incirca il 70 % di Sn; il che porta alla formola Sn_3As_2 per questo arseniuro, per il quale si calcola 71,41 % di Sn.

Più difficile ci è stato lo stabilire la formola dell'altro composto per la forma pianeggiante che ha la sua curva di fusione. La sua composizione però risulta evidente dal diagramma; in corrispondenza di essa si annullano i due arresti a 578° da una parte e a 568° dall'altra. Questo succede ad una concentrazione di circa 61 % di Sn alla quale corrisponde l'arseniuro di formula SnAs che contiene 61,34 % di Sn.

Il comportamento delle leghe di questo campo in cui esiste AsSn (dal 70 al 50 % di Sn) non è però dei più semplici a definirsi per i sopraraffreddamenti che si verificano in corrispondenza dell'inizio della solidificazione, e per la piccola differenza tra le diverse temperature critiche, in maniera che solo esperienze eseguite con gran cura ci hanno permesso di ben precisarlo.

La concentrazione di Sn_3As_2 coincide all'incirca con quella dell'incontro del ramo di curva di separazione di Sn_3As_2 col ramo di curva di separazione di SnAs.

Questi due rami possono incontrarsi in tre modi diversi, come lo ha indicato Vogel [1]; di quale di questi tre possibili casi si tratti non si può qui decidere con l'analisi termica. Però la struttura delle leghe non palesa nessuna eterogeneità nel solido che cristallizza secondariamente, e perciò noi dobbiamo concludere che, nel caso nostro, Sn_3As_2 corrisponde esattamente all'incontro dei due rami di curva. Un comportamento simile a questo del sistema Sn—As hanno le leghe di Au—Cd e Au—Sb [2], e i seleniuri di stagno [3].

[1] Anorg. Ch. 48. 333 (1906).
[2] Anorg. Ch. 50, 153 (1906).
[3] Anorg. Ch. 64, 232 (1909).

A partire da Sn_3As_2 la curva di fusione per aggiunta di As torna a salire; però sale di poco e poi si mantiene quasi piana. Questo andamento evidentemente è dovuto al fatto che SnAs che qui si separa è fortemente dissociato nelle masse fuse (¹). Le leghe tra il 70,41 e il 61,34 % di Sn incominciano a solidificare (spesso con sopraraffreddamenti anche notevoli (20°) che non sempre si eliminano agitando) a temperature oscillanti di poco intorno a 588°, continuano a cristallizzare in un intervallo di circa 10° e completano la solidificazione a 578° dove la caduta della temperatura subisce un arresto. Le leghe invece che contengono meno del 61,34 % di Sn incominciano pure esse a solidificare intorno ai 588°, ma, a differenza di prima, la cristallizzazione continua ora a compiersi in un intervallo di circa 20° fino a 568° dove la temperatura si arresta fino a completa solidificazione.

Il nostro diagramma resta perciò diviso in tre diversi campi di stato: i miscugli che appartengono ad ognuno di essi, a solidificazione compiuta, hanno una struttura diversa e caratteristica per ogni campo. Le leghe comprese tra 100 % e 70,41 % di Sn incominciano a solidificare separando Sn_3As_2, e continuano a solidificare sempre separando Sn_3As_2 fino a che la temperatura si è abbassata a 230°, dove cristallizza l'eutettico che praticamente è stagno puro. Tutte le leghe di questo campo presentano l'arresto eutettico a 230°, come lo prova il fatto che un arresto a 230° abbiamo potuto avvertire e misurare persino nella lega 15 al 71,40 % di Sn.

Le leghe dal 70,41 sino al 61,34 % di Sn incominciano invece a solidificare dando SnAs e continuano a cristallizzare separando SnAs finchè a 578° cristallizza Sn_3As_2. Le leghe infine con meno del 61,34 % di Sn incominciano pure e continuano a cristallizzare dando SnAs, ma questo fino a 568°, dove cristallizza l'eutettico SnAs più l'altro solido finitimo di composizione a noi sconosciuta.

La lega più concentrata da noi studiata contiene il 56,02 % di Sn; però la curva di equilibrio noi l'abbiamo disegnata fino al 50 % di Sn perchè una lega di questa composizione — pur non essendosene potuto determinare la curva di raffreddamento.

(¹) Vedi van't Hoff, Vorlesungen, I, 62 (1901) — Kremann, Ahrens-Sammlung, *14*. 234.

perchè perde molto arsenico durante l'esperienza — dimostra al microscopio di essere quasi completamente costituito dall'eutettico che è caratteristico delle leghe con meno del 61,34 % di Sn.

Questi risultati sono stati completamente confermati dall'esame microscopico. L'attacco delle leghe è stato fatto con HNO_3 diluito.

Il fotogramma 1 (Tav. 1) riproduce la struttura della lega 3 al 94,27 % di Sn; si vedono nettamente i cristalli di arseniuro Sn_3As_2 immersi nella massa di stagno. Col crescere del contenuto di arsenico crescono la quantità e le dimensioni dei cristalli di Sn_3As_2 (fot. 2 (Tav. 1) della lega 7 all' 86,13 % di Sn], finchè la lega 15 al 71,40 % di Sn è quasi tutta costituita da grandi cristalli di arseniuro. Il fot. 4 riproduce la struttura di quest'ultimo; non si vede più eutettico (Sn), ma solo As_2Sn_3. Date le grandi dimensioni che assumon io cristalli di questo, è difficile rintracciare nel corpo del massello le piccole quantità di stagno in eccesso di fronte al composto Sn_3As_2, la presenza delle quali però, come si è visto. è svelata dall'analisi termica.

I fotogrammi 4, 5 e 6 riproducono la struttura delle leghe dal 70,41 al 61.34 % di Sn. Nel fot. 4 (lega 18 al 66,86 % di Sn) si trovano di nuovo due costituenti l'uno a superficie più chiara e liscia, l'altro a superficie più scura e con lo stesso aspetto caratterisco dei cristalli della fig. 3: il primo è SnAs di origine primaria, il secondo Sn_3As_2 di origine secondaria. I fot. 5 e 6 sono di due punti diversi della stessa lega 20 al 62,76 % di Sn. Evidentemente in questo campo le leghe presentano, sebbene in tenue misura, il fenomeno di liquazione e perciò l'analisi l'abbiamo fatta prendendo campioni a diverse altezze e triturandoli finemente insieme. Il fot. 5 riproduce la struttura della parte inferiore del massello, ed il fot. 6 quella della parte superiore. Nella parte inferiore compaoino cristalli di SnAs circondati da una tenue rete di Sn_3As_2; nella parte superiore invece si ha solo SnAs. Questa parte è stata sottoposta lungo tempo all'azione dell'acido nitrico, senza che se ne alterasse per nulla la omogeneità quale comparisce nella figura. I neri sono le ombre dei cristalli come nel fot. 3.

I fotogrammi 7, 8 e 9 riproducono la stuttura delle leghe del campo compreso tra il 61,34 ed il 50 % di Sn. Il fot. 7 appartiene alla lega 23 col 59,50 % di Sn: vi si vedono i cristalli di SnAs circondati da una tenue rete di eutettico. Si vede chiaramente che

qui il secondo costituente ha una struttura diversa da quella del secondo costituente del fot. 5, e precisamente ha la struttura caratteristica di un eutettico, struttura che manca assolutamente all'altro. Col crescere del contenuto di As cresce la quantità di questo eutettico (fot. 8 di una lega al 54,91 °/₀ di Sn) finchè una lega al 50.57 di Sn è quasi tutta costituita di eutettico (fot. 9).

Lo studio micrografico della struttura delle leghe di As e Sn conferma perciò l'esistenza dei due arseniuri Sn_2As_3 e SnAs che avevamo stabilito con i risultati dell'analisi termica.

Gli arseniuri Sn_6As, Sn_3As_4 ed Sn_2As_3, di cui parlano precedenti autori, non compaiono nel nostro diagramma. Quanto ad Sn_6As la questione della sua esistenza può risolversi esaminando al microscopio la struttura dei cristalli studiati da Stevanovich, e che sono conservati nella collezione mineralogica di Monaco ([1]); però, siccome essi sono stati trovati in un antico forno dove si lavoravano minerali di stagno non potrebbero essersi formati altro che per fusione di Sn con As, e perciò noi possiamo asserire con ogni probabilità che, o i cristalli esaminati da Headden non corrispondono ad un composto definito, o, se così non è, la composizione non ne può essere quella ad essi assegnata da questo autore. Similmente gli altri due arseniuri che, a detta degli autori che li hanno descritti, si formerebbero o comprimendo ([2]) (Sn_3As) o fondendo assieme (Sn_2As_3) Sn e As si possono senz'altro cancellare dalla letteratura chimica.

Perciò gli arseniuri di stagno di cui queste nostre ricerche hanno svelato l'esistenza e stabilita la composizione sono Sn_3As_2 ed SnAs.

Durante la stampa di questo lavoro ([3]) è comparsa una nota dei sigg. Jolibois e Dupuis « Sur les combinaisons definies de l'arsenic et de l'étain » ([4]).

Questi autori ammettono come noi l'esistenza di due composti ai quali assegnano rispettivamente le formole Sn_4As_2 e SnAs.

([1]) Loc. cit.

([2]) Sulla formazione di leghe per mezzo di forti pressioni, vedi Masing - Zeit. Anorg. Ch. *62*, 265 (1909), e Tammann Z. f. Elektro. 15, 447 (1909).

([3]) C. R. *152*, 1312 (1911).

([4]) Un riassunto di esso è già comparso nei Rend. Acc. Lincei [5] *20*, 593 (1911).

Su quest'ultimo i nostri risultati concordano. Circa il primo facciamo osservare che, sebbene la differenza fra le composizioni Sn_4As_3 e Sn_3As_2 sia piccola — per la prima si calcola 67,91 e per la seconda 70,41 % Sn — pure noi crediamo la nostra formula più esatta.

Infatti mentre la lega con 71,40 % Sn presenta ancora arresto eutettico a 231°, tre leghe rispettivamente con 69,80, 69 e 68.93 % Sn, cioè ancora con eccesso di Sn rispetto a Sn_4As_3. non presentano più traccia di arresto a 231°. Inoltre, mentre le curve di raffreddamento delle leghe con 71,97 e 71,40 % Sn presentano un sol tratto quasi orizzontale alla temperatura a cui incomincia la solidificazione, quelle delle leghe con meno del 70 % di Sn hanno invece due tratti quasi orizzontali a temperature di poco differenti l'una dall'altra: col crescere del contenuto di As il tratto superiore va rapidamente estendendosi e quello inferiore va rapidamente diminuendo. Queste leghe con meno del 70 % di Sn cristallizzano perciò a differenza delle precedenti in due intervalli. L'analisi termica porta così senza dubbio alla formola Sn_3As_2.

Quanto all'esame micrografico, su cui unicamente si basano gli autori francesi, non ci è stato possibile, anche attaccando con $FeCl_3$ come essi fanno, riscontrare tracce visibili di Sn nelle leghe dal 70 al 68 % Sn.

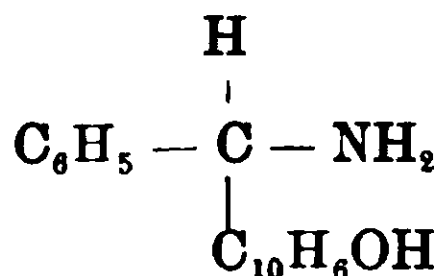
Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Sull' (α)-p-Metossifenil-etilamina

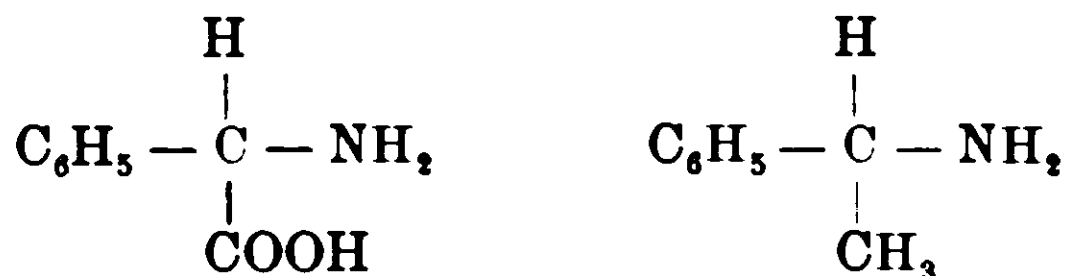
Nota di MARIO BETTI e GIUSEPPE DEL RIO.

(Giunta il 14 ottobre 1911).

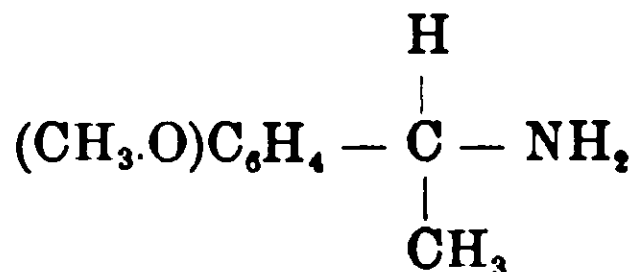
Allo scopo di riconoscere se le relazioni fra costituzione chimica e potere rotatorio. risultanti in modo così significativo dallo studio di numerosi derivati aldeido-aminici della naftol-benzilamina [1]:

$$C_6H_5 - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle C_{10}H_6OH}{C}} - NH_2$$

[1] Gazz. chim. ital., 37, I, 62; 37, II, 5; ecc.

si manifestassero anche per altri composti di struttura analoga a quelli, furon fatti tentativi sia coll'acido α-amino-fenilacetico, sia coll'α-fenil-etilamina:

$$C_6H_5 - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - NH_2 \qquad C_6H_5 - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - NH_2$$

Ma l'acido amino-fenilacetico reagisce colle aldeidi soltanto in condizioni nelle quali i derivati si racemizzano e la fenil-etilamina otticamente attiva fornisce troppo spesso prodotti aldeidici oleosi anche a temperature molto basse, non facili ad aversi sufficientemente puri.

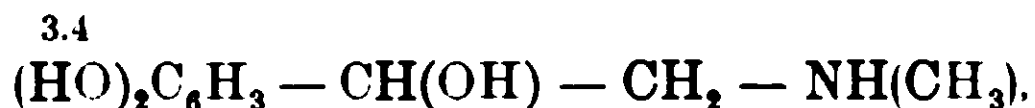
Più favorevoli condizioni di studio, dal punto di vista di queste ricerche, offre un derivato della fenil-etilamina, l'(α)-p-metossifenil-etilamina:

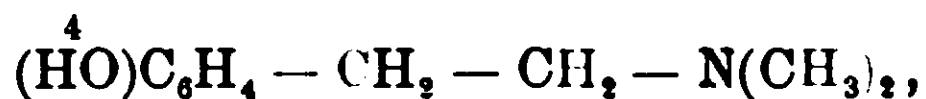
$$(CH_3.O)C_6H_4 - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - NH_2$$

della quale abbiamo perciò voluto tentare lo sdoppiamento negli antipodi ottici.

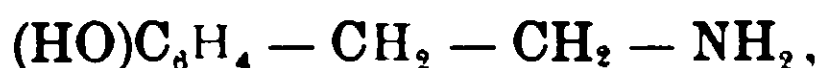
Il metodo che descriviamo più avanti ci ha permesso di raggiungere agevolmente tale risultato e può quindi fornire il materiale otticamente attivo necessario per i suaccennati esperimenti.

Lo sdoppiamento di questa base offriva speciale interesse anche da un altro punto di vista, appartenendo essa al gruppo delle basi fenil-etilaminiche.

Questo gruppo di composti fu negli ultimi anni oggetto di estese indagini, essendo stato riconosciuto che comprende sostanze dotate di preziose proprietà fisiologiche, come per es. l'*adrenalina*:

$$\overset{3.4}{(HO)_2}C_6H_3 - CH(OH) - CH_2 - NH(CH_3),$$

che si ricava dall'estratto secco delle glandule surrenali, la *ordenina*:

$$(\overset{4}{H}O)C_6H_4 - CH_2 - CH_2 - N(CH_3)_2,$$

contenuta nell'estratto di orzo tallito, la *p-ossifenil-etilamina*:

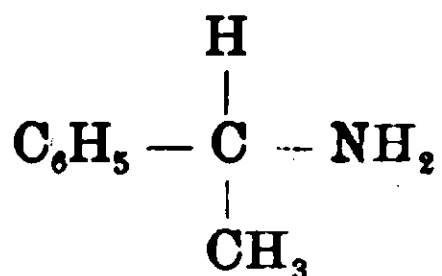
$$(HO)C_6H_4 - CH_2 - CH_2 - NH_2,$$

ohe sembra il più importante principio attivo della segale cornuta ecc. Composti tutti in istretto rapporto anche colla *tirosina*:

$$(HO)C_6H_4 - CH_2 - CH(NH_2) - COOH,$$

e colla β-*fenil-etilamina*:

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - NH_2.$$

Ora anche alcuni derivati dell'α-*fenil-etilamina*:

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - NH_2$$

fa riconosciuto che posseggono spiccate proprietà fisio ogiche e che per es. sulla pressione del sangue esercitano un'azione simile a quella dell'adrenalina. E siccome l'adrenalina mostra una notevole differenza nella sua azione fisiologica secondo ohe è raoemiea, destrogira o levogira, così non sarebbe privo di interesse esaminare se ciò si verifichi anche per gli isomeri ottici della base da noi sdoppiata.

L'(α)-p-metossifenil-etilamina fu preparata poco tempo fa da K. W. Rosenmund [1] e noi abbiamo seguito il suo metodo di preparazione. Dall'anisolo, per azione del cloruro di acetilo in presenza di cloruro d'alluminio fu prima ottenuto il p-acetil-anisolo, questo venne poi trasformato nella relativa ossima che in soluzione debolmente acetica fu infine ridotta per mezzo dell'amalgama di sodio al 2,5 %. Il rendimento è ottimo.

La base libera è un olio iucoloro, di odore disaggradevole, di reazione fortemente alcalina ed attira avidamente l'acido carbonico dall'aria. Fu sdoppiata salificandola in soluzione alcoolioa con acido tartarico ordinario, nelle seguenti condizioni.

Gr. 45 di base si sciolgono in 200 cc. di alcool ordinario ed alla soluzione si aggiungono gr. 50 di acido tartarico (la quantità teorica sarebbe gr. 45) sciolto pure in poco aloool. Quasi subito incomincia a formarsi un precipitato fiocccoso, voluminoso ed il liquido ben presto si trasforma in una massa compatta di cristalli aghiformi lucenti, bianchissimi. Dopo dodici ore questa si filtra alla tromba, si spreme, si lava con poco alcool e si fa essiccare

(1) Berichte, *43*, 311, 1910.

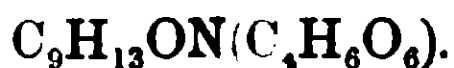
all'aria. Il prodotto pesa circa 85 grammi, e rappresenta quindi quasi la totalità delle sostanze disciolte.

I tartrati così ottenuti (gr. 85), sciolti a bagno maria in circa 500 cc. di alcool ordinario, cristallizzano col raffreddamento rapprendendosi in una massa compatta di aspetto setaceo. Dopo alcune ore di riposo questa si riscalda con precauzione sul bagno maria, ed in parte si ridiscioglie quasi immediatamente mentre rimane al fondo della soluzione una sostanza cristallina, pesante di aspetto sabbioso, dalla quale si può decantare il liquido limpido ancora tiepido.

Tartrato poco solubile.

La sostanza cristallina indisciolta si raccoglie su filtro, si lava con poco alcool ed essiccata pesa 40 grammi, cioè un po' meno della metà del prodotto primitivamente disciolto. Si cristallizza ancora una volta dall'alcool bollente nel quale si scioglie con uno certa lentezza, e si ottiene così in grossi cristalli massicci, lucenti, completamente formati, facilmente solubili nell'acqua, alla quale impartiscono reazione acida

Corrispondono al bitartrato della base, della composizione:

$$C_9H_{13}ON(C_4H_6O_6).$$

Analisi: Calcolato per $C_{13}H_{19}O_7N$ %: C 51,83; H 6,31.
Trovato %: C 51,34; H 6,24.

Soluzioni acquose contenenti in 20 cc. gr. 1 di sostanza (conc. 5 %), in un tubo lungo 200 mm., ed alla temperatura di circa 20° dettero per α valori compresi fra $+1°,65$ e $+1°,67$.

Tale rotazione si manifestò costante anche con frazioni di tartrato sottoposte a ripetute cristallizzazioni. In una seconda operazione di sdoppiamento ottenemmo pure risultati del tutto identici.

Base libera. Gr. 2 di bitartrato (corrispondenti a gr. 1 di base) furono sciolti in poca acqua, trattati con un eccesso di soda caustica in soluzione concentrata ed il liquido fu esaurito con etere. Questo, distillato a bagno maria, lasciò come residuo la base che fu disciolta in benzina fino a raggiungere il volume di 27 cc. (conc. 3,704 %). In un tubo lungo mm. e alla temperatura di 23° dette per α il valore $+ 3°,37$. Una seconda determinazione fatta in

condizioni identiche alle precedenti dette per α il valore $+ 3^{0}.35$. Da cui si ha per il potere rotatorio specifico il valore medio:

$$[\alpha]_{D} = + 22^{0},68$$

Il tartrato meno solubile corrisponde dunque al simbolo $\binom{+}{+}$

Se per queste determinazioni si preparano le soluzioni benziniche pesando la base libera, non si giunge a risultati così costanti came quelli ora riferiti, a causa dell'acido carbonico dell'aria che si combina colla feniletilamina e ne fa variare notevolmente la rotazione.

Il *derivato benzoilico*, preparato col metodo di Schotten-Baumann, cristallizza dall'alcool in lunghi aghi lucenti fusibili a 129°.

Una soluzione in alcool assoluto contenente in 100 cc. 1 gr. di sostanza, in un tubo lungo 400 mm. e alla temperatura di circa 20° dette per α il valore: $+ 0^{0},80$.

Tartrato molto solubile

La soluzione tiepida decantata dal tartrato poco solubile, col raffreddamento si va nuovamente riempiendo di fiocchi filamentosi e si rapprende in massa. La purificazione di qnesto tartrato molto solubile riesce assai imperfettamente; in mezzo ai fiocchi lanosi si trovano sempre disseminati dei cristalletti massicci. Riscaldando con precauzione sopra il bagno maria, in modo da far disciogliere incompletamente il prodotto cristallizzato, e filtrando subito il liquido, si arriva, con ripetute operazioni, a liberare quasi del tutto il tartrato molto solubile dalle ultime porzioni dell'altro.

Anche questo sale è un bitartrato, della composizione:

$$C_{9}H_{13}ON(C_{4}H_{6}O_{6}).$$

Analisi:

Calc. per $C_{13}H_{19}O_{7}N$ %: N 4,65; trov. per $C_{13}H_{19}O_{7}N$ %: N 4,32.

Soluzioni acquose contenenti in 20 cc. 1 gr. di sostanza (conc. 5%) in un tubo lungo 200 mm. ed alla temperat. di circa 20° dettero per α valori compresi fra: $+ 1^{0},12$ $+ 1^{0},16$.

La *base libera* più sinistrogira che si potè ricavare da questi tartrati dette per il potese rotatorio specifico il valore seguente:

$$[\alpha]_{S} = - 19^{0},13.$$

Non si può quindi considerare del tutto libera da base destrogira. Anche in altri casi simili, e per es. collo sdoppiamento dell'adrenalina sintetica, l'acido tartarico ordinario fornisce otticamente puro soltanto uno degli antipodi [1].

Il *derivato benzoilico* (f. 138°) presenta pure un potere rotatorio un po' minore di quello dell'antipodo destrogiro. Nondimeno per mezzo di ripetute cristallizzazioni frazionate, si poterono ottenerne prodotti che presentavano rotazioni sinistre sempre più forti e finalmente una frazione di potere rotatorio praticamente corrispondente a quello dell'altro antipodo.

Una soluzione in alcool assoluto contenente in 100 cc. un grammo di questa sostanza, in un tubo lungo 400 mm. e alla temperatura di circa 20° dette per α il valore: — 0°,74.

Siena, Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università — Giugno 1911.

Sulla distinzione degli aldosi dai chetosi.

Nota di MARIO BETTI.

(Giunta il 14 ottobre 1911).

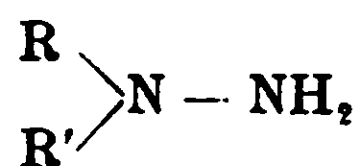
Per la distinzione degli aldosi dai chetosi sono state proposte molte reazioni, non tutte però egualmente sicure. La colorazione rossa con resorcina e acido cloridrico (reazione di Seliwanoff [2]), che si ottiene soltanto col levulosio e coi carboidrati più complessi dai quali esso può ricavarsi. sembra che serva assai bene allo scopo, specialmente se la reazione venga fatta con certe precauzioni [3]. Così pure è stato impiegato il reattivo fucsin-solforoso [4], che si colora prontamente cogli aldosi e quasi affatto coi chetosi puri,

(1) Vedi F. Flächer — Zeitsch. physiol. Ch. *58*, 189 — C. Bl. 1909, I, 867.
(2) Berichte *20*, 181 (1887).
(3) R. Adler e O. Adler, Pflugger's Arch. *106*, 323 — C. Bl. 1905, I, 672.
(4) A. Villiers e M. Fayolles, C. R. *119*, 75.

ed anche altre reazioni colorate, per quanto non sempre di valore indiscusso, si potrebbero qui ricordare (¹).

Si conoscono inoltre dei metodi basati sulla diversa resistenza che aldosi e chetosi offrono all'ossidazione, sia che questa venga fatta per mezzo di iodio in soluzione alcalina (²) o per mezzo di acqua di bromo in condizioni svariate (³).

Secondo Neuberg (⁴) un vero e proprio reattivo caratteristico per questa distinzione sarebbe la metil-fenil-idrazina, che trasforma i chetosi in osazoni, mentre cogli aldosi dà luogo semplicemente a idrazoni. Comportamento analogo alla metilfenilidrazina avrebbero anzi anche altre idrazine secondarie asimmetriche del tipo generale seguente:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>N-NH_2$$

E' ben vero che Ofner (⁵), in opposizione ai risultati di Neuberg, anche dal glucosio potè ottenere il metil-fenil-osazone, ma soltanto in condizioni un po' eccezionali, e la polemica impegnatasi fra i i due Autori (⁶) porta indubbiamente a concludere che, almeno in condizioni ordinarie, aldosi e chetosi hanno verso la metilfenilidrazina nn comportamento spiccatamente distinto.

In queste reazioni colla metilfenilidrazina e colle altre idrazine secondarie la differenza fra aldosi e chetosi sta pure evidentemente in rapporto colla maggiore ossidabilità del gruppo $-CO-CH_2OH$ dei chetosi in confronto del gruppo $-CH(OH)-CHO$ degli aldosi, ma si conoscono alcune reazioni, del tutto indipendenti da processi di ossidazione, nelle quali aldosi e chetosi si com-

(¹) E. Pinaff, Berichte *38*, 3308 (1905) — N. Schoorl e P. C. J. van Kalmthout, Berichte *39*, 280 (1906) — H. J. H. Fenton, Proc. Cambridge Philo. Soc. *14*, 24. C. Bl. 1907, Ii, 849.

(²) G. Romijn, Z. Analyt. Ch. *36*, 349. C. Bl. 1897, II, 148.

(³) Berg, Bull. Soc. chim. Paris (3), *31*, 1216. C. Bl. 1905, I, 122 — E. Votoceck e H. Nemecek, Zeitschr. f. Zückerind. Böhmen, *34*, 399. C. Bl. 1910, I, 754.

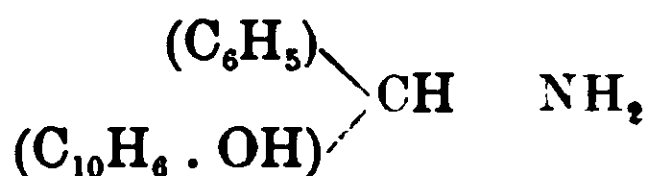
(⁴) Neuberg, Berichte *34*, 959, 2626.

(⁵) R. Ofner, Berichte *37*, 2623, 3362, 4399 — H. Ost, Z. f. Angew. Chem. *18*, 1170. C. Bl. 1905, II, 616.

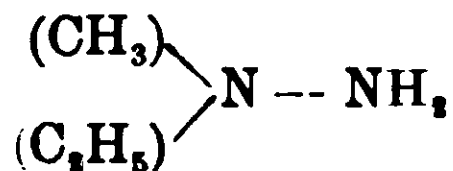
(⁶) C. Neuberg, Berichte *37*. 416 — R. Ofner, Monaths. f. Chem. *26*, 1165. C. Bl 1905, II, 1668

portano nondimeno in modo diverso. Così, secondo Kahl (1), per azione di certe acididrazidi (p.bromobenzidrazide, p.clorobenzidrazide ecc.) gli aldosi forniscono facilmente i rispettivi idrazoni, mentre i chetosi (levulosio e sorbinosio) rimangono affatto immutati.

Gli esperimenti esposti nella presente Nota fanno conoscere che, analogamente a quello che succede colle acilidrazidi impiegate da Kahl, anche β-naftolbenzilamina:

$$\begin{matrix}(C_6H_5) \searrow \\ (C_{10}H_6 \, . \, OH) \nearrow\end{matrix} CH \quad NH_2$$

da me studiata in questi ultimi anni, mentre si combina molto facilmente cogli aldosi e forma con essi composti bea cristallizzati del tipo aldeido-aminico, non agisce invece sui chetosi e può quindi servire molto bene sia per l'identificazione di questi composti, sia per separarli gli uni dagli altri.

La struttura di questa base aminica si può anche mettere a confronto con quella della metil-fenil-idrazina:

$$\begin{matrix}(CH_3) \searrow \\ (C_2H_5) \nearrow\end{matrix} N - NH_2$$

e delle idrazine secondarie asimmetriche del tipo: $\begin{matrix}R \searrow \\ R' \nearrow\end{matrix} N - NH_2$

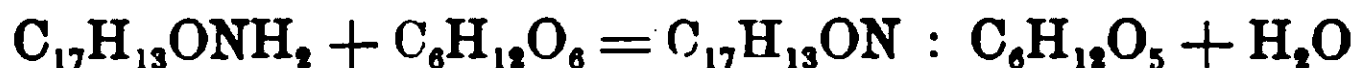
verso le quali, come abbiamo visto, aldosi e chetosi spiegano un comportamento diverso. Questo ravvicinamento induce a ricercare se anche con altre amine del tipo: $\begin{matrix}R \searrow \\ R' \nearrow\end{matrix} CH - NH_2$, e per es. coll'α-fenil, etilamina: $\begin{matrix}(CH_3) \searrow \\ (C_6H_5) \nearrow\end{matrix} CH - NH_2$, si riscontrino differenze dello stesso genere: ciò che mi riservo di fare.

Neftobenzilamin-d.mannosio.

A gr. 2,50 (1 molecola) di β-Naftolbenzilamina destrogira ($[\alpha]_D = + 58^{\circ}.90$), sciolta a dolce calore in circa 100 cc. di alcool

(1) K. Kahl, Z. Ver. Rübenzuck. — Ind. 1904, 1091. C. Bl. 1904, II, 1493.

ordinario, si aggiungono gr. 1,80 (1 mol.) di d.Mannosio puro (f. 123°), cristallizzato, sciolto in pochi cc. di acqua allungati poi con circa 30 cc. di alcool. Ben presto in seno al liquido limpido, di leggero color paglierino, incominciano a formarsi degli aggruppamenti cristallini e in capo a 12 ore il liquido si rapprende del tutto in una massa compatta. Il prodotto si filtra, si spreme, si lava con poco alcool e si fa asciugare (gr. 3,60; la quantità teorica sarebbe gr. 4,12). Il composto si fa bollire con un po' di benzina, che asporta piccole quantità di base inalterata o del suo derivato benzilidenico formatosi per decomposizione da due molecole della base stessa ([1]). Si purifica da molto alcool bollente e si ottiene in aghetti bianchi fusibili a 207-208° con decomp. Corrisponde al derivato aldeidoaminico formatosi secondo l'equazione:

$$C_{17}H_{13}ONH_2 + C_6H_{12}O_6 = C_{17}H_{13}ON : C_6H_{12}O_5 + H_2O$$

Analisi: Calcolato %: C 67,15; H 6,08
Trovato %: C 66,85; H 6,40

Naftobenzilamin-d.galattosio.

Gr. 1,80 di galattosio puro cristallino (f. 166°), furono sciolti nella minima quantità di acqua, alla quale si aggiunsero poi cc. 150 di alcool ordinario. In questa soluzione si sciolsero a dolce calore gr. 2,50 di base destrogira. Dal liquido limpido, col raffreddamento, incominciano a depositarsi minutissimi cristalli bianchi che dopo due giorni si separano filtrando. Lavati sul filtro con poco alcool ed essicati pesano gr. 3,70 (quantità teorica gr. 4,12). Il prodotto lavato con benzina fredda fonde a 205-206°. È insolubile, anche per prolungata ebollizione in acqua come pure in benzina, in etere e in ligroina; si scioglie assai poco negli alcooli metilico, etilico ed amilico. Da molto alcool ordinario bollente cristallizza purissimo in piccoli prismi splendenti (f. 206° con decomposizione)

Analisi: Calcolato %: C 67.15; H 6.08
Trovato %: C 67,01: H 6,32

([1]) Cfr. Gazz. chim. ital., 31. I, 391.

Naftobenzilamin — d. glucosio.

Il composto della base racemioa col gluoosio fu già preparato alcuni anni fa [1] e per mezzo di esso fu allora anche sdoppiata la base stessa nei suoi antipodi ottici. È stato seguito lo stesso metodo di preparazioae ma impiegando inveoe della base racemioa quella destrogira. Il prodotto della reazione è un po' più solubile in alcool che non quelli precedentemente descritti; dalle soluzioni alcooliche si ottiene in aghetti setacei, bianchissimi, fusibili a 192° con decomposizione, punto di fusione corrispondente a quello del composto già altre volte ottenuto e analizzato, della composizione: $(C_{17}\ H_{13}\ ON : C_6\ H_{12}\ O_5)$.

Naftobenzilamina e formosio.

Istituendo questa prova il primo intendimendo era stato quello di esaminare se per mezzo della combinazione oolla base attiva si potesse ottenere dal miscuglio degli esosi costituenti il formosio qualche zucchero otticamento attivo. Ma la condensazione tentata sia in condizioni analoghe a quelle già accennate sia modificandole alquanto, non fu potuta raggiungere, e non si ebbero mai quantità apprezzabili di derivati corrispondenti a quelli precedentemente descritti. Si ricavò esclusivamente base inalterata e piccole quantità del suo derivato benzalico.

Il formosio fu preparato secondo il metodo proposto da C. A. Lobry de Bruyn e W. Alberda van Ekenstein [2] con soluzione acqu sa di formaldeide e idrato di piombo amorfo. Lo sciroppo denso, bruno, dolciastro riduceva il rettivo di Fehling e colla fenilidrazina fornì un osazone fusibile verso 135°.

Naftobenzilamina e d. fruttosio.

Nè risultati migliori di quelli ora acennati furono ottenuti impiegando invece del miscuglio incristallizzabile che costituisce il formosio, un chetosio puro, il d. fruttosio (levulosio) cristallizzato, ricavato dall'inulina, fusibile a 95°.

[1] Gazz. chim. ital. 36, II, 666.
[2] Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 309. C. Bl. 1899 11, 863.

Col. *d. sorbinosio* un saggio fatto con assai piccole quantità di composto ha già mostrato che la combinazione parimente non ha luogo, ma la prova sarà ripetuta impiegando maggiori quantità di sostanza.

Naftobenzilamin-ramnosio.

Il ramnosio (iso dulcite) (f. 94°), per quanto allo stato cristallino abbia la composizione $C_6H_{14}O_6$ corrispondente a quella degli alcoli esavalenti, nondimeno, come è noto, è un aldosio della formula: $CH_3 - (CH.OH)_4 - CHO + H_2O$ (metil-pentosio); ed anche esso fornisce quindi facilmente il derivato colla Naftolbenzilamina.

Gr. 1,82 di ramnosio sciolto in poco alcool acquoso si aggiungono alla soluzione di gr. 2,50 di base in circa 80 cc. di alcool ordinario. Quasi subito incominciano a separarsi dei grumi cristallini bianchi e dopo 12 ore il liquido si è trasformato in una densa poltiglia cristallina. Il composto, purificato nel modo solito, fonde a 192° con dec. e corrisponde alla formula: $(C_{17}H_{13}ON = C_6H_{12}O_4)$.

Analisi: Calcolato %: C 69,88; H 6.33.
Trovato %: C 69.53; H 6.50.

Il risultato ottenuto col ramnosio fa conoscere che anche i pentosi si prestano a questa reazione di condensazione ed induce a sperimentarla cogli aldosi e coi chetosi contenenti meno di sei atomi di carbonio ([1]). Questi, come pure i biosi, saranno oggetto di ulteriori ricerche.

Separazione del destrosio dal fruttosio. Una soluzione acquoso-alcoolica contenente gr. 0,90 di destrosio e gr. 0,90 di levulosio cristallizzati, puri, fu aggiunta alla soluzione alcoolica tiepida di gr. 2,50 di base. Dopo 24 ore di riposo il liquido si fa evaporare spontaneamente in larga cassula.

La crosta cristallina che rimane si tritura con poca acqua, si

([1]) Un particolare interessante presenta lo studio dei triosi perchè forse questa reazione potrà permettere la separazione dell'aldeie glicerica dal diossiacetone insieme col quale si forma nell'ossidazione della glicerina. Mi propongo anche di tentare se per mezzo della base attiva sia possibile ricavare dall'aldeide glicerica racemica gli antipodi ottici finora non potuti ottenere malgrado i numerosi tentativi fatti. Essi avrebbere molta importanza potendo servire alla sintesi di esosi otttcamente attivi.

filtra e si lava nuovamente sul filtro. Il liquido acquoso contiene quasi esclusivamente il levulosio non entrato in combinazione.

Il prodotto rimasto sul filtro, dopo essiccato, si estrae con un po' di benzina che asporta la base non combinatasi ed una piccola quantità del suo derivato benzalico formatosi per decomposizione.

Il residuo insolubile in benzina, cristallizzato da molto alcool, fonde a 192°, punto di fusione del derivato glucosico della base. Da questo composto, per idrolisi con acido cloridrico diluito, si può ottenere di nuovo il glucosio.

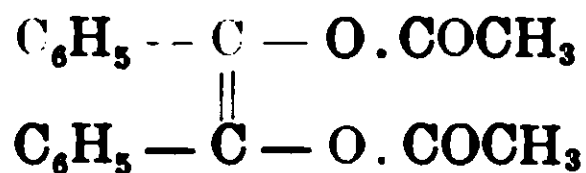
Siena, Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università — Settembre 1911.

Errata-Corrige.

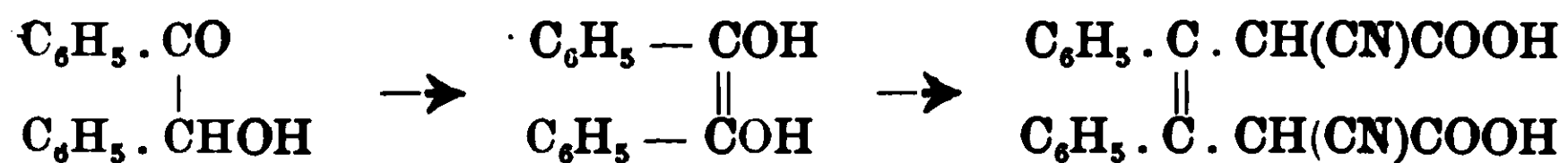
Nella Nota V di L. Mascarelli in questo volume, sostituisci ed aggiungi al *secondo periodo* della pag. 99 ciò che segue:

Che il benzoino in determinate condizioni possa dar luogo all'assetto tautomero è stato ammesso già da Graebe ([1]), secondo il quale il benzoino agisce come *Stilbendiol* quando, per azione dell'acico solforico, si condensa coll'acido gallico per formare il giallo di benzoino

Thiele poi ([2]) ha saputo coll'esperienza fissare la forma tantotomera: infatti egli riducendo con polvere di zinco il benzile a benzoino potè, operando in presenza di anidride acetica e di acido solforico, isolare sotto forma di derivato diacetilico lo *Stilbendiol* intermedio:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C - O.COCH_3 \\ \| \\ C_6H_5 - C - O.COCH_3 \end{array}$$

Anche Nef ([3]) ebbe composti che si spiegano solo ammettendo che derivino dal diossistilbene. Così pure Haworth ([4]) per azione dell'etere sodiocianacetico sul benzoino ottenne un prodotto che considera come derivato del diossistilbene:

([1]) Ber. *31*. 2975 (1898).
([2]) An. *306*. 142 (1899).
([3]) An. *308*. 289 (1899),
([4]) Journ. Chem. Soc. London *95*. 480 (1909).

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ | \\ C_6H_5 . CHOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 - COH \\ \| \\ C_6H_5 - COH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 . C . CH(CN)COOH \\ \| \\ C_6H_5 . C . CH(CN)COOH \end{matrix}$$

La trasposizione del benzoino nel suo tautomero è pure stata invocata da Wren [1] per spiegare fenomeni di isomeria ottica.

Ora il glicol (diossistilbene) proveniente per tautomeria dal benzoino. . . . .

[1] Journ. Chem. Soc. London *95*, 1583, 1593. (1909).

Responsabile **Emanuele Paternò.**

Roma - Tipografia Italia, via Ripetta 39.

Essenza della Santolina Chamaecyparissus
(Azione dell' idrossilammina) [1]

Nota II di L. FRANCESCONI e P. SCARAFÌA.

Dalla Nota precedente [2] risulta che l'essenza delle S. Ch. contiene un terpene, l'etere di un alcool e composti ossigenati idroaromatici. Non ha acidi, alcooli o fenoli liberi.

Alcune esperienze preliminari indicarono che i composti ossigenati idroaromatici sono carbonilici non ostante che l'estrazione con il bisolfito e la reazione con la semicarbazide non dessero buoni risultati. Molto migliori si ebbero con l' idrossilammina, la di cui azione si sperimentò sulla essenza integrale estratta nel luglio 1910 e sulle sue frazioni.

Il modo di agire è sempre lo stesso; i risultati variano a seconda della frazione adoperata; i prodotti sono i seguenti:

1. Idrossilamminossima di un chetone $C^{10}H^{16}O$.
2. Una ossima del medesimo chetone.
3. Una ossima di un chetone diverso.
4. Una idrossilammina semplice.
5. Terpene ed altri componenti della essenza inalterati.

Azione della idrossilammina sulla essenza e sulle sue frazioni.

Le proporzioni dei corpi reagenti sono sempre le medesime:

Essenza o sua frazione	gr.	*N*
Cloridrato di idrossilammina . . .	»	*N*
Alcool a 96 %	cc.	10 . *N*
Acqua	»	$^2/_5$ *N*
Bicarbonato sodico $^{43}/_{25}$	gr.	*N*

Si scioglie l'essenza nell'alcool, si aggiunge il cloridrato tutto ad una volta, ed in seguito, a poco a poco, il bicarbonato. Si riscalda a ricadere (per 12 o 20 ore) tanto più, quanto maggiore è la quantità della sostanza reagente.

Dopo tale trattamento sparisce del tutto l'odore caratteristico della essenza, sostituito da uno più gradevole e meno pungente.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale detla R. Università di Cagliari.

[2] Gazz. Chim. 41 (2) 185.

La soluzione assume un colore che va dal giallo citrino all'arancione tanto più carico, quanto più progredisce il numero della frazione.

Si filtra poi a caldo a pressione e si lava con alcool. Su filtro rimane cloruro sodico formatosi e bicarbonato inalterato.

La soluzione acquosa alcoolica si distilla a b. m. a pressione ordinaria quasi totalmente; si ha così un residuo oleoso che è un miscuglio di idrossilamminossima, di ossime e di idrossilammina semplice; mentre l'alcool distillato diluito con 4 o 5 volumi di acqua, da un olio limpido, incoloro, galleggiante e che è costituito principalmente da terpene. Questo separato dall'acqua alcoolica e lavato, sbattendolo in imbuto a rubinetto, tre o quattro volte con acqua per estrarne l'alcool, si pesa, per averne il rendimento nella reazione.

Il residuo oleoso della soluzione alcoolica, per raffreddamento e previa aggiunta di un poco d'etere, dà un bellissimo prodotto bianco cristallino di idrossilammina-ossima, che si raccoglie sul filtro a pressione e si lava con etere.

La soluzione etereo-alcoolica si agita con acqua per eliminare il cloruro sodico, quindi si concentra nel vuoto e si riprende con miscuglio di etere e ligroina, con che cristallizza ancora dell'idrossilamminossima. Questa si raccoglie; le acque madri, alquanto colorate in celeste pallido, si svaporano nel vuoto.

Il prodotto cristallino, ossia l'idrossilamminossima ricavata precedentemente si lava bene con acqua, triturandolo in un mortaglio per eliminarne il cloruro sodico che contiene, quindi si raccoglie su filtro a pressione, si lava ancora con acqua. Il prodotto è farinoso, ruvido al tatto, e non bagnabile dall'acqua; si asciuga fra carta, e così si pesa ancora non del tutto secco.

Il residuo oleoso risultante dallo svaporamento nel vuoto dell'alcool-etere, contenente le ossime, l'idrossilammina e piccola quantità di idrossilammin-ossima, si distilla nel vuoto, e in tal caso, passano le prime e rimane una materia vischiosa dalla quale con alcool si ottiene cristallizzata ancora idrossilamminossima. Oppure, più convenientemente, si distilla in corrente di vapore e, in tal caso, distilla insieme con l'acqua un olio denso che galleggia ed è un miscuglio delle ossime e dell'idrossilammina, mentre nell'acqua vi rimane disciolta la maggior parte dell'idrossilammina. Rimane

indietro una materia solida, vischiosa, che dà ancora, con l'alcool, l'idrossilamminossima cristallizzata e bianca.

Dalle acque si separa dapprima il miscuglio di ossime ed idrossilammina che si pesa. Le acque, previa aggiunta di ossido di mercurio, si distillano di nuovo in corrente di vapore e dànno un olio bleu verdastro che è il nitroso, corrispondente alla idrossilammina semplice in esse disciolta.

Le reazione eseguita sulla essenza integrale dette per 140 grammi di essenza, dopo 20 ore di riscaldamento, 65 grammi di idrossilammin-ossima umida, pari a 50 disseccate nel vuoto su acido solforico; 43 di miscuglio di ossime e di idrossilammina semplice, gr. 8 di nitroso composto e gr. 30 di terpene.

Il risultato della reazione sulle singole frazioni della essenza estratta nel luglio 1910 è approssimativamente il seguente:

Nella prima frazione, come era prevedibile, si ha in massima quantità il terpene che però va man mano diminuendo sino a ridursi a circa $^1/_2$, della essenza adoperata, nella 2ª; $^1/_5$ nella 3ª; $^1/_{10}$ nella 4ª ed a quantità trascurabile nella 5ª.

L'idrossilammin-ossima invece raggiunge la proporzione massima nella 4ª frazione, cioè in quella che presenta potere rotatorio più piccolo, con circa $^2/_5$, mentre il miscuglio di ossime e di idrossilammina semplice raggiunge il valore massimo nelle ultime con più di $^4/_5$ della essenza adoperata, il che insieme a quanto si dirà in seguito starebbe a dimostrare la presenza di più di un composto carbonilico

Terpene.

Il terpene è un liquido limpido, incoloro, dall'odore gradevolissimo tanto più, quanto ha maggiore diluizione. Ottenuto come si è detto, non è puro, ma contiene probabilmente un poco di etere d'alcool. Disseccato su solfato sodico comincia a bollire a 160°, e solo dopo qualche frazionamento si ha abbastanza puro. Bolle fra 165-70°; sembra contenere un solo doppio legame.

Ossime - Idrossilammina - Nitroso - Chetone.

Come si è accennato, il liquido oleoso che distilla con la corrente del vapore e che si separa dall'acqua è un miscuglio di *ossime* l'una corrispondente al chetone della idrossilamminaossima,

l'altra ad un diverso chetone, e di una *idrossilammina* semplice. La separazione dei componenti il miscuglio non è facile, però da esso può ottenersi pura l'idrossilammina nel modo seguente: il liquido oleoso si riscalda a ricadere per pochi minuti con acido cloridrico diluito, quindi il tutto si distilla in corrente di vapore, con che si ottiene nel distillato un chetone, mentre dalla soluzione acida che rimane, saturando prima con bicarbonato sodico ed estraendo ripetutamente con etere, si ottiene l'idrossilammina cristallizzata.

Questa si separa dall'etere per lento svaporamento in grossi oristalli, ma per rapido svaporamento dà lamine esagonali. Fonde a 62-64°.

E' facilmente solubile in a'oool, etere ed in ligroina, dai quali solventi cristallizza a stento e solo per lento e totale svaporamento. E' solubile nell'acqua sulla quale presenta il singolare fenomeno della canfora; cioè un cristallino messo nell'acqua rimane alla superficie e si mette a girare rapidamente intorno a sè, mentre si va disciogliendo. A differenza della idrossilamminossima la sua soluzione acquosa riduce il Fehling a caldo senza previo riscaldamento con acido cloridrico.

Con ossido di mercurio si ossida facilmente, ma a differenza della idrossilammin-ossima che dà un composto inooloro; dà invece un *nitroso* cristallizzato e bianco, ma ohe diviene bleu in soluzione o per fusione.

Il nitroso-composto si estrae però in rilevante quantità nella preparazione dei composti ossimici, principalmente dalle acque che distillano insieme con il miscuglio di ossime e idrossilammina. Data la solubilità di questa in acqua, essa vi rimane nella maggior parte disciolta e perciò trattando queste aoque oon ossido di mercurio e distillando si ottiene un olio verde-azzurro che è il nitroso composto. L'olio verde si rapprende e cristallizza, e spremendo alla pompa, quindi lavando oon alcool metilico se ne ottiene il nitroso-composto cristallizzato bianco.

Detto composto fonde a 60-62°, è molto volatile a temperatura ordinaria, ha odore pungente e simile a quello del ohetone ripreso dalle ossime. Solubilissimo nei vari solventi, si colora in verde-bleu, ma col tempo le sue soluzioni si alterano e diventano gialle.

Le *ossime* sono liquidi oleosi di odore gradevole, più leggeri

dell'acqua e che riducono il Fehling dopo riscaldamento con acido cloridrico diluito, in seguito al quale per idrolisi dànno il composto o un miscuglio di *composti carbonilici*, consistenti in un liquido limpido, incoloro, dell'odore alquanto irritante, gradevole, che però trattato a sua volta con idrossilammina non dà idrossilammin-ossima, quindi non si può riferire a detto composto.

Ma sui rapporti fra i composti risultanti dalla reazione si ritornerà in seguito dopo descritto ed esposto lo studio del prodotto chimicamente meglio definito, l'idrossilamminossima.

Idrossilamminossima $C^{10}H^{17} \begin{cases} NHOH \\ NOH \end{cases}$

L'idrossilamminossima è una sostanza bianca, lucente di aspetto sericeo, pochissimo solubile nell'acqua a freddo, alquanto a caldo; solubile invece discretamente nell'alcool, meno a freddo più a caldo; 3 grammi si sciolgono a caldo in 50 cc. di alcool a 96 %: in etere la solubilità è maggiore, ma ne cristallizza meno facilmente; più ancora solubile è in etere acetico.

Cristallizzata dall'alcool per lento svaporamento si presenta in prismi grossi, massicci, lucenti, mentre sul vetrino del microscopio, dall'etere per il rapido svaporamento, dà cristallini riuniti a rosario, che si ridisciolgono a stento, il che serve a distinguere l'idrossilamminossima del suo prodotto di ossidazione, la diossima. Dall'etere acetico si separa invece in laminette sottili.

La soluzione acquosa bollente *non* riduce il Fehling; però lo riduce energicamente se prima bollita per qualche istante con acido cloridrico diluito. Quando è pura fonde a 190° con un singolare comportamento. Verso i 180-85° rammollisce alquanto, fonde a 190° in un liquido giallognolo nel quale per successivo riscaldamento si svolgono bollicine di gas, mentre nel liquido si vanno formando dei cristallini che a poco a poco invadono tutta la massa. Il corpo solido così formato va a fondere sopra i 260°. Se il riscaldamento della massa si fa lentamente, la trasformazione della sostanza fusibile a 190° in quella fusibile a 260° si fa direttamente, senza il passaggio allo stato liquido.

Analisi:

1ª Sostanza gr. 0,2828. — CO^2 gr. 0,6222 — H^2O gr. 0,2582.

2ª Sostanza gr. 0.2422. — Azoto cc. 32,8; T = 21,5; H = 753; da cui:

	Calcolato $C^{10}H^{17} \langle {}^{NHOH}_{NOH}$	Trovato
C %	59,91	60
H	10,08	10,14
N	14,02	15,2

L'idrossilamminossima dà un cloridrato che si ottiene per azione dell'acido cloridrico secco sulla sua soluzione eterea. Così come si separa dall'etere, si presenta polverulento ed all'analisi dà per il cloro valori intermedi fra un mono ed un bicloridrato.

A differenza delle αγ idrossilamminossime, ad es. quella della santonina, che riscaldate all'ebollizione con gli acidi diluiti perdono facilmente il gruppo ossaminico e ricostituiscono il doppio legame, detta base nelle identiche condizioni rimane inalterata, però non resiste all'azione prolungata degli acidi più concentrati, ma non dà chetone.

Ha pure un singolare comportamento, perchè *non dà* la reazione colle aldeidi, ohe è oaratteristioa delle α γ idrossilamminossime e degli α β isomeri ottenuti e studiati dal Cusmano (difatti anche dopo un prolungato riscaldamento in soluzione alooolica con la *p*-nitrobenzaldeide si riottiene inalterata) e con l'acido nitroso non dà nitrimina, nè dà i suoi prodotti di decomposizione, sibbene si ossida e perdendo due atomi di idrogeno dà una *diossima*.

Azione dell'acido nitroso. *Diossima*. — Gr. 1 di idrossilamminossima (1 mol.); gr. 0,24 di aoido solforico (½ mol.) diluito i nella soluzione, a temperatura ordinaria si versa una soluzione d gr. 0,34 (1 mol.) di nitrito sodioo: si sviluppano vapori rossi e preoipita una sostanza colorata debolmente in giallognolo, ohe lavata e seccata fonde decomponendosi a 250°.

Questa sostanza ha la composizione e le proprietà di un diossima. Cristallizza bene dall'alcool dove è abbastanza solubile a caldo, poco a freddo; i oristalli si presentano in prismetti bianohi lucenti che si decompongone a 268° fondendo prima in un liquido rossastro. E' solubile più facilmente del composto idrossilamminico in alcool, etere, etere acetico. Ha proprietà acide e basiche;

è poco solubile infatti negli alcali e negli acidi diluiti. Riduce il Fehling. dopo breve ebullizione con acido cloridrico.

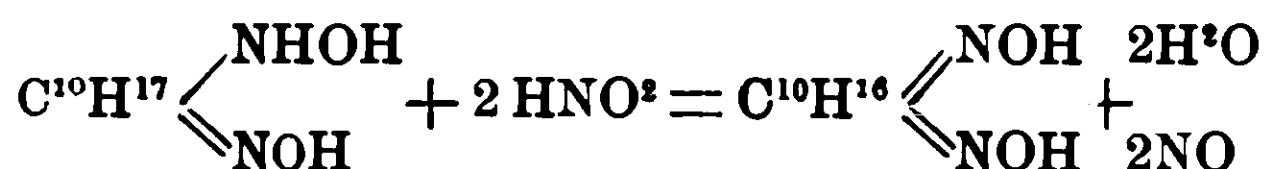
Le acque madri acquose forniscono ancora della stessa sostanza, se concentrate, ed insieme tracce di una sostanza solubile nell'etere che dà la reaz. Liebermann, ciò che non fa il prodotto principale. pale. Analisi in canna chiusa mescolando la sostanza con ossido di rame (').

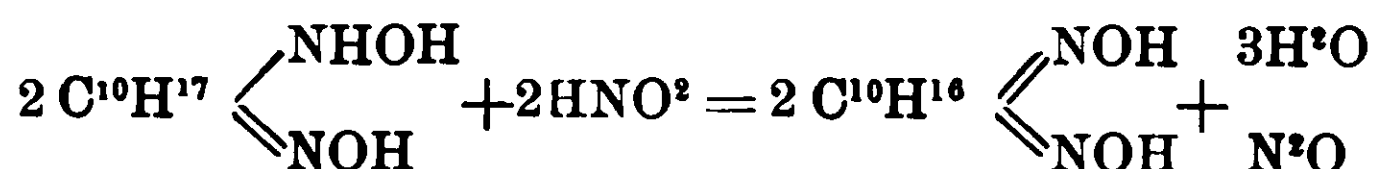
Sostanza gr. 0,2512; CO^2 gr. 0,5613; H^2O gr. 0,2177.

Calcolato per $C^{10}H^{16}(NOH)^2$: C 60,53; H 9,20.

Trovato: C 60,90; H 9,6.

L'esperienza si è ripetuta raffreddando con ghiaccio; ed ancora in soluzione acetica, ma con identici risaltati. Vale a dire che l'acido nitroso reagisce come ossidante, e sviluppando ossido di azoto (difatti il gas si colora solo venendo in contatto dell'aria) secondo l'equazione

$$C^{10}H^{17}\left\langle\begin{matrix}NHOH\\NOH\end{matrix}\right. + 2\,HNO^2 = C^{10}H^{16}\left\langle\begin{matrix}NOH\\NOH\end{matrix}\right. + \begin{matrix}2H^2O\\2NO\end{matrix}$$

e molto probabilmente anche protossido di azoto.

$$2\,C^{10}H^{17}\left\langle\begin{matrix}NHOH\\NOH\end{matrix}\right. + 2HNO^2 = 2\,C^{10}H^{16}\left\langle\begin{matrix}NOH\\NOH\end{matrix}\right. + \begin{matrix}3H^2O\\N^2O\end{matrix}$$

Dibenzoildiossima. — Con il cloruro di benzoile, seguendo il metodo Schotten-Baumann, il prodotto di ossidazione dà un composto di benzoilico. Gr. 0,5 di prodotto. con gr. 0,7 di cloruro di benzoile e gr. 0,28 H^2O, formano insieme una pasta che poi si scioglie in molto etere. La soluzione si tratta con carbonato sodico, quindi si distilla quasi a secco. Si separa un prodotto solido, cristallino, che si lava con etere di petrolio, poi si scioglie a caldo in alcool. dal quale cristallizza in ciuffi soffici, bianchi, fusibili a 150-55°.

Determinazione di azoto:

Sost. gr. 0,1516; N cc. 9,7; H 756; T 21°

da cui calcolato °/₀ 6,89; N trovato °/₀ 7,13.

Azione del calore sulla idrossilamminossima. Diossima, Amminossima. — Riscaldando verso il punto di fusione l'idrossilam-

(') In canna aperta non dà buoni risultati

minossima, avviene una reazione molto interessante. Una parte si ossida e si trasforma in diossima, a spese dell'altra che si riduce e diventa amminossima.

L'idrossilamminossima si riscalda lungamente (un'ora o più a seconda della quantità) tra 190-200°).

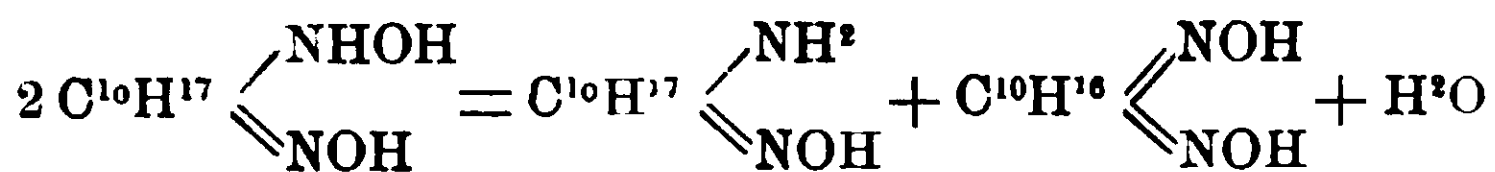
La sostanza incomincia a fondere sviluppando bolle gassose, dopo fusa separa grossi cristalli, che precipitano a fondo stratificandosi con la massa fusa. Lasciando raffreddare verso 150°, tutto risolidifica, e disciogliendo la massa in alcool bollente, col raffreddamento, si separa una sostanza fusibile a 268° e che è una *diossima identica a quella ottenuta mediante l'acido nitroso.*

Le acque madri alcooliche, portate a secco ed estratte con etere, dànno un residuo che è ancora diossima, mentre dalla soluzione eterea cristallizza in prismi incolori la amminossima. Questa fonde a 150°, riduce il Fehling, dopo riscaldata con acidi diluiti, nei quali è facilmente solubile.

Analisi: Sostanza gr. 0,1866; CO^2 gr. 0,4461; H^2O gr. 0,1982.

	Calcolato $C^{10}H^{17}\begin{cases}NH^2\\NOH\end{cases}$	Trovato
C %	64,76	65,20
H	10,90	11,85

La reazione che avviene durante il riscaldamento, sarebbe pertanto la seguente:

$$2\,C^{10}H^{17}\begin{cases}NHOH\\NOH\end{cases} = C^{10}H^{17}\begin{cases}NH^2\\NOH\end{cases} + C^{10}H^{16}\begin{cases}NOH\\NOH\end{cases} + H^2O$$

L'idrossilamminossima come vedesi è una sostanza facilmente ossidabile e riducibile. Si ossida anche mediante l'ossigeno dell'aria ed invero una soluzione alcoolica, per lentissimo svaporamento all'aria, ha dato la diossima.

Le deduzioni che si possono trarre delle suddette esperienze saranno oggetto di una prossima nota.

Oro e platino colloidali.

Nota di NICOLA PAPPADÀ.

Giunta l'11 agosto 1911

I metodi per ottenere questi due idrosoli e quello d'argento sono: il chimico del Faraday, che consiste nel ridurre un sale dei su nominati metalli in soluzione alcalina per potassa o soda caustica; l'altro, più importante, è del Bredig: si ottengono idrosoli metallici se si forma l'arco di luce fra due elettrodi dei metalli a polverizzare, immersi in un liquido appropriato; facendoli prima venire a contatto per separarli poi immediatamente. Recenti ricerche hanno dimostrato che il metodo è generale, e non si applica ai soli metalli nobili, ma a tutti i metalli ed anche ad altre sostanze conduttrici. Svedberg ed anche Burton hanno eseguiti importantissimi lavori in proposito. Svedberg (¹), che ha anche apportato dei perfezionamenti nella tecnica (impiego di scariche condensate di una bobina di Ruhmkorff, impiego di polveri metalliche negli elettrodi ecc.) ottiene delle polverizzazioni negli alcoli, come l'alcool isobutilico, ed ottiene degli idrosoli stabili per metalli di difficile polverizzazione come l'alluminio. Sono stati impiegati altri liquidi; e nell'etere etilico o nell'etere di petrolio si sono ottenute soluzioni violette di sodio, che assomigliano, per colore, alle soluzioni di permanganato di potassio, soluzioni bleu di potassio e bleu verdastro di rubidio. I colori di questi idrosoli ricordano i colori dei metalli allo stato di vapore. Burton (²) ha fatto notare che la natura del liquido nel quale avviene la polverizzazione metallica spiega una certa azione, che non è semplicemente quella di impedire l'ossidazione del metallo. Secondo questo A. i metalli poco ossidabili, come argento, oro e platino, si polverizzano nell'acqua, e nel malonato di etile, che hanno un atomo d'idrogeno facilmente rimpiazzabile. I metalli come il piombo, il bismuto, il ferro, il rame, lo stagno ed il zinco si polverizzano nell' alcool metilico, che possiede un ossidrile rimpiazzabile. e si ottengono colloidi positivi, contrariamente all'oro, argento e platino che sono colloidi negativi. Questi fatti importantissimi rilevati dal Burton confer-

(¹) Berichte t. 38 p. 3616-1905 e t. 39 p. 1705; 1906.
(²) Phil. Mag. t. 11 pag. 441, 1906.

mano maggiormrnte un mio concetto, già altra volta espresso « sulla formazione delle soluzioni colloidali », che lo stato colloidale viene assunto dopo idrolisi di composti di natura molto labile fra la sostanza che può assumere lo stato colloidale ed il cristalloide che ha servito per formare la soluzione da mettere in dializzatore; e che la soluzione colloidale è formata completamente solo quando tutto il cristalloide ha dializzato. Indipendentemente dal Burton nella mia nota « sulla natura elettrica delle soluzioni colloidali » facevo notare quanto appresso: Gazz. chimica Ital. P. 477 - 29 maggio 1908 - « perchè alcuni elettroliti, pur dovendo essere i più energici coagulanti favoriscono invece la formazione dello stato colloidale? L'H' ione dovrebbe essere, per l'acido silicico il più energico coagulante fra gli ioni monovalenti, invece a soluzione di questo colloide si forma in presenza di H Cl. E anche di più, in presenza di questo acido la precipitazione non avviene per introduzione di altri elettroliti (1). In modo analogo si comportano gli altri colloidi, che, come l'acido silicico, assumono lo stato colloidale per l'intervento di un elettrolita. E qui è bene domandarsi: quando il colloide è unito all'elettrolita, che favorisce la soluzione è esso colloide allo stato di vera soluzione colloidale, oppure questa si forma a seguito della dialisi? E infatti se l'acido silicico in presenza di H Cl fosse allo stato colloidale, perchè non dovrebbe precipitare con l'aggiunta di altri elettroliti? In presenza di H Cl lo stato colloidale non esiste, perchè gli elettroliti, nella diffusione, incontrando la particella colloidale, qualora essa fosse formata, dovrebbero precipitarla; come avviene in soluzione perfettamente dializzata.

Quando noi decomponiamo col metodo del Graham il silicato di sodio, non si formerà la materia colloidale ma un composto silico-clorurato di composizione variabile, che resta in vera soluzione nell'acqua. Non ci deve meravigliare che l'acido silicico formi con l'acido cloridrico un composto di composizione variabile, perchè l'acido silicico ha tale proprietà molto spiccata con altri corpi. Questo composto silico-clorurato solubile in acqua è stabile in soluzione acida; e se, con la dialisi, noi asportiamo l'HCl, l'acqua idrolizzerà il suddetto composto in HCl, che si diffonderà

(1) Gazz. Chim. Ital. 1903 1905.

attraverso la pergamena, e nel colloide (acido silicico) che assumerà «solo allora» lo stato colloidale.

Si può rappresentare schematicamente il processo della soluzione colloidale dell'acido silicico col metodo del Graham nel seguente modo: soluzione di silicato di sodio + soluzione di acido cloridrico = soluzione di cloruro di sodio + soluzione di composto clorurato di ossido silicico.

Nella dialisi: — Idrolisi del composto clorurato di SiO_2 e perciò formazione di:

acido silicico (SiO_2, n H_2O solido e a struttura capillare). e acido cloridrico che diffonderà attraverso la pergamena.

Appena formato l'acido silicico solido a struttura capillare si stabilisce la doppia carica elettrica per l'introduzione dell'acqua nei capillari, e quindi solo allora formazione dello stato colloidale.

Non ci deve meravigliare se l'acido silicico colloidale col metodo del Graham si formi per idrolisi del composto del SiO_2, perchè si può ottenere la medesima soluzione colloidale per altre vie e segnatamente per idrolisi dell'etere etil-silicico.

Come l'acido silicico si comporteranno tutti gli altri colloidi, che, come esso, assumono lo stato colloidale per l'intervento di elettroliti. Che lo stato colloidale nell'idrato ferrico si determini per un fenomeno d'idrolisi lo si scorge chiaramente perchè l'idrato non è solubile in soluzione diluita di cloruro ferrico, bensì in soluzione concentrata; ed una volta formata la soluzione, se si diluisce fortemente con acqua, l'idrato precipita, mentre resta in soluzione il cloruro.

E succede di frequente che anche nel dializzatore avvengono simili fenomeni, e chi si è occupato di colloidi sa come sia difficile preparare una soluzione colloidale. Ed il più delle volte si trova, si dice comunemente, coagulato l'acido silicico o l'idrato ferrico nel dializzatore; invece, interpretando il fenomeno, si dovrebbe dire fortemente idrolizzato il composto fra il colloide e l'elettrolita.

E questo ci viene confermato anche dal fatto che l'idrato ferrico colloidale si può ottenere per idrolisi dall'acetato ferrico (metodo di Péan de Saint Gilles).

Per la sospensione dei metalli nobili l'impiego del metodo del

Bredig è molto comodo. Le soluzioni colloidali di oro ottenute ool metodo chimico possono presentare, per trasparenza, colori diversi come rosa, rosso porpora, violetto ecc. Zsigmondy ha determinate le circostanze sperimentali per le quali si ottengono tali soluzioni colloidali. Si ottiene la polverizzazione catodica dell'oro, quando si forma l'arco di luce sott'acqua fra due elettrodi costituiti da due fili d'oro della grossezza di 1 mm. di diametro e con corrente di 110 Wolts e 10 a 12 Ampères.

E' interessante avvertire che l'acqua sia molto pura ed esente da acido carbonico e ohe il recipiente sia raffreddato esternamente con ghiaccio. In queste condizioni si forma intorno al catodo una nuvola di particelle metalliche infinitamente piccole e ohe si distribuiscono in tutta la massa liquida colorandola intensamente. Adoperando corrente più debole si ottengono granuli d'oro più grossi e ohe facilmente sedimentano.

Si può agevolare la sospensione aggiungendo all'acqua tracce di alcali, soda $^{1}/_{1000}$ normale e servendosi di corrente di 8 a 10 ampères. L'idrosolo d'oro è di colore rosso porpora come quello che si ottiene per via chimica.

Siedentopf e Zsigmondy hanno valutata la grandezza delle particelle d'oro sospese con osservazioni ultramicroscopiche. Per esempio in una soluzione preparata col metodo chimico e contenente 5 parti d'oro in 100000 parti di liquido la distanza r media fra le particelle è di 1.13 μ. Prendendo 20 come densità dell'oro si conclude che le particelle hanno come dimensione pooo più di 15 μ. Si controlla con esito affermativo diluendo la soluzione 125 volte. Le più piccole particelle d'oro, nelle soluzioni preparate per via ohimica hanno la grandezza di 6 μ μ e sono colorate in verde e la soluzione è rosso scura per trasparenza.

Nell'oro colloidale preparato col metodo di Bredig la grandezza delle particelle d'oro è oompresa fra 20 e 80 μ μ.

Le soluzioni colloidali metalliche hanno servito in modo particolare a determinare i movimenti browniani ohe appartengono a tutte le particelle sospese.

Le particelle sono animate da movimenti indipendenti ed irregolari. Il Gouy, che ha eseguito uno studio dettagliato su questi movimenti, dice che essi si possono assomigliare a vere trepidazioni: la particella può ool tempo percorrere un cammino assai

considerevole. come anche può allontanarsi appena dalla sua posizione iniziale. Le particelle si muovono come se fossero sottoposte a impulsi assolutamente fortuiti e orientati in tutti i sensi indifferentemente. Gouy ha fatto notare che i movimenti sono tanto più vivi quanto più la particella è piccola, e sono molto marcati per le particelle di dimensioni inferiori a 1 μ.

Zsigmondy fa notare anche che i movimenti di due particelle vicine non sembrano sempre indipendenti. Sovente una particella si avvicina ad un'altra senza toccarla, descrive intorno un rapido zig zag e riparte bruscamente. E con la luce dell'arco Zsigmondy, osservando i movimenti di particelle metalliche molto piccole, è stato colpito dall'intensità dei movimenti. Le particelle di oro, egli osserva, si muovono con meravigliosa rapidità. Chi ha visto un insieme di moscerini danzare in un raggio di sole può immaginarsi i movimenti delle particelle dell'idrosolo d'oro.

Esse saltellano, danzano, si avvicinano, si fuggono, tanto che appena si riconoscono nel loro tumulto. Per le più piccole particelle il Zsigmondy insiste sulla differenza dei movimenti da quelli browniani; invece di oscillare visibilmente intorno ad una posizione media, le piccole particelle sono animate da movimenti di traslazione, dopo una serie di movimenti rapidi in zig zag, bruscamente attraversano il campo rischiarato come un essere vivente, poi scompaiono. Le particelle di 10 μ μ di diametro secondo Zsigmondy possono percorrere in linea retta 10 μ in tempo di circa $^1/_8$ di secondo, e la lunghezza di queste escursioni diminuisce coll'aumentare del diametro, Le particelle di 75 μ μ, che cominciano a depositarsi per l'azione del loro peso, compiono delle escursioni di cui l'ampiezza è di soli 2 o 3 μ.

Prima di discutere quale importanza possano avere questi risultati sperimentali dei moti browniani in rapporto alla mia ipotesi sulla coagulazione, riassumerò, in questa mia nota preventiva, i risultati degli esperimenti sulla coagulazione dei due idrosoli. Per l'argento ho messo in evidenza la sua azione chimica molto energica, specie come riducente. Nelle soluzioni di oro e di platino tale azione chimica è fortemente indebolita, e non si ottengono delle reazioni sensibili, in modo da poter con sicurezza diagnosticare su di essa.

Esporrò i principali esperimenti fra l'oro, il platino ed alcune

sostanze od elettroliti nei quali o bisogna ammettere uno stato di equilibrio fra l'azione coagulante del catione e l'azione chimica dell'elettrolita medesimo, oppure bisogna convenire in vere e proprie reazioni chimiche.

1). 4 cm^3 ed anche più di una soluzione di cloruro mercurico al 4 % non provocano la coagulazione in 2, 3, 4, 10 cm^3 di soluzioni di oro colloidale, a freddo e dopo molto tempo. Se le mescolanze si riscaldano si ottiene precipitazione di oro colloidale. Pare che l'oro non abbia alcuna azione riducente sensibile sul cloruro mercurico.

Che si debba stabilire poi uno stato d'equilibrio fra l'azione coagulante del catione Hg ed un'azione chimica del sublimato sull'oro quando son mescolati a freddo, lo dimostrano i fatti che i cloruri ed anche i solfati solubili di altri cationi bivalenti come $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ $Ca^{\cdot\cdot}$ e di più affini al $Hg^{\cdot\cdot}$ come $Mg^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, determinano coagulazione istantanea con 15 goccie di soluzione $N/_{10}$. Il cloruro mercurico a freddo non modifica dopo parecchi giorni lo stato colloidale dell'oro. Ed io dopo tre o quattro giorni di contatto a freddo fra una soluzione di oro di concentrazione gr. 0,065 % ed una soluzione di cloruro mercurico 4 % ho provocato la coagulazione dell'oro con poche goccie di soluzione $N/_{10}$ di $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $ZnSO_4$, $ZnCl_2$ e KCl 2N. Sarebbe interessante studiare questo stato di equilibrio fra l'azione coagulante del $Hg^{\cdot\cdot}$. che dovrebbe essere molto energica perchè catione bivalente e la probabile azione chimica del sublimato, resa più probabile perchè l'argento colloidale, con tale sale, reagisce energicamente.

E l'oro, anche in questo caso, conserva rispetto all'argento il medesimo comportamento che occupa nel sistema periodico degli elementi. Il comportamento del cloruro mercurico assume anche speciale importanza perchè, nella catalisi del perossido d'idrogeno, è stato considerato dal Bredig come sostanza venefica per i fermenti minerali da lui scoperti.

Che non si debba ammettere nessuna azione venefica lo dimostrano i fatti che io ho esposti sulla coagulazione, però di tale argomento mi occuperò in una seconda nota « sulla catalisi del H_2O_2 » [1].

[1] 1. Nota Gazz. Chim. Ital. 1907.

2) — Con KCN e HCN in soluzioni diluite e concentrate a freddo, ed a caldo l'idrosolo d'oro reagisce in modo molto manifesto. La soluzione d'oro da violetto scuro si trasforma in soluzione gialla. E i cationi coagulanti più energici come Al‴, Fe‴, Zn″, ecc. non provocano la coagulazione dell'oro perchè esso non è più allo stato colloidale.

3) — L'oro colloidale reagisce con gli alogeni. col cloro nascente e coll'acqua di cloro reagisce energicamente e si trasforma in $Au\ Cl_3$. Col iodio tanto a caldo quanto a temperatura ordinaria l'oro colloidale reagisce lentamente, ed anche dopo due giorni le particelle conservano ancora lo stato colloidale, perchè si possono precipitare con i cationi Al‴, H', Ba″, di concentrazione $N/_{10}$ e K di concentrazione 2 N.

Sperimentando col platino colloidale si confermano i risultati precedenti ottenuti coll'oro.

Come in tutti gli altri colloidi, così negli idrosoli di oro e di platino, comunque preparati, e per concentrazioni variabili, i corpi organici in soluzione non dissociati non provocano la coagulazione con concentrazioni $N/_{10}$ N ed anche più concentrate fino alla saturazione a temperatura ordinaria, come l'alcool metilico, etilico glucosio, saccarosio ecc. Come negli altri colloidi, la coagulazione nell'oro e nel platino vien provocata dagli elettroliti, e sono colloidi negativi perchè il potere coagulante è influenzato dal catione.

E dai numerosi miei esperimenti si può affermare il comportamento generale: 1 — Nella serie dei metalli alcalini l'azione coagulante aumenta coll'aumentare del peso atomico del catione dal Litio al Cesio. Fra i cationi monovalenti il più energico coagulante è l'H' ione, e attribuendo la coagulazione ad un fenomeno di idrodiffusione, possiamo dire, per i cationi monovalenti, in modo più generale; 2 — L'azione coagulante aumenta coll'aumentare della velocità d'idrodiffusione del catione, e perciò nei cationi monovalenti essa si dispone nel seguente ordine di grandezza: H' > Cs' > Rb' > K' > Na' > Li'; 3 — L'azione coagulante aumenta coll'aumentare della carica elettrica del catione e precisamente nel seguente ordine di grandezza: M‴ > M″ > M'.

Negli idrosoli metallici, e specie in quelli di oro e di platino, e nell'ultimo più che nell'altro si riscontra una maggiore stabilità nello stato colloidale, e questa stabilità varia anche nel medesimo

idrosolo col variare della preparazione. Gli idrosoli di platino col metodo di Bredig sono molto più stabili di quelli preparati per via chimica. Per i colloidi come l'azzurro di Berlino, il ferro cianuro di rame ecc. il diverso potere coagulante si determinava con soluzione $N/_{10}$ di elettroliti, facendone variare la quantità; invece per l'oro ed il platino i soli elettroliti con cationi trivalenti e bivalenti o gli acidi provano la coagulazione per concentrazione $N/_{10}$. I metalli alcalini provocano la coagulazione per concentrazione N, ed alcuni come il litio ed il sodio per concentrazioni più elevate, come dimostrano gli esperimenti delle seguenti tabelle:

Oro colloidale - Soluzione A - per via chimica - di colore violetto - con concent. in Au grm. 0 065 %
Quantità di colloide adoperato per ogni prova 2 cm^3

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Conc.	
$HCl-H_2SO_4-HNO_3$	$^N/_{10}$	Provocano la coag. con 10 goccie ed il liquido sovrastante alla parte sedimentata è incoloro.
CsCl-RbCl-KCl-NaCl-LiCl	$^N/_{10}$	Non provocano la coag. nemmeno con l'aggiunta di 3 4-5 cm_3
I bromuri, ioduri, nitrati, solfati	$^N/_{10}$	Si comportano come i cloruri.
CsCl	N	Provoca la coag. con 12 goccie, però il liquido sovrastante è leggermente colorato in rosso.
RbCl	»	Provoca la coag. con 16 goccie e il liquido sovrastante è colorato in rosa.
KCl	»	Provoca la coagulazione con 21 goccie.
LiCi	N	Provoca la coagulazione con 1 cm^3 e $^1/_2$.
$BaCl_2-SrCl_2-CaCl_2$	$^N/_{10}$	Provocano la coagulazione con 10 goccie.
Gli altri sali aloidi e i nitrati	$^N/_{10}$	Si comportano come i cloruri.
$MgCl_2-ZnCl_2-CdCl_2-MgSO_4\ ZnSO_4\ CdSO_4$	$^N/_{10}$	Provocano la coag. con l'aggiunta di 9 o 10 goccie.
$AlCl_3-PeCl_3$ $Al_2(SO_4)_3Fe_2(SO_4)_3$	$^N/_{10}$	Provocano la coag. con l'aggiunta di 1 o 2 goccie.
		N. B. Una nuova soluzione B di color rosa, ed una C proveniente dalla A per lenta evaporazione dell'acqua e perciò più concentrata, confermano il medesimo compor amento di coag. comune a tutti gli altri colloidi neg-tivi, e perciò anche alla soluzione A; erò le concentrazioni degli elettroliti necessarie per provocare la coag. non sono le stessc. Nel a B si provoca la coag. co soluzioni tutte di minore conc. Per la C [illegible] conc. si elevano di molto su quel'e ecessar e per [illegible] e nella serie dei metalli alcalini il [illegible] coagulazione per conc. N e con [illegible] 3 e $^1/_2$.

Platino colloidale - Soluzione A - per via chimica - di colore bruno - Conc. in Pt grm. 0,0487 %
Quantità di colloide adoperata per ogni prova 2 cm^3.

Soluzione coagulante		Condizioni di coagulazione
Denominazione	Conc.	
$HCl-H_2SO_4-HNO_3$	N/10	Provocano la coag. con 2 cm^3.
CsCl-RbCl-KCl-NaCl-LiCl	N/10	Non provocano la coagulazione.
I bromuri, gli ioduri, i nitrati ed i solfati	N/10	Si comportano come i cloruri.
CsCl	N	Provoca la coag. con 1 cm^3.
RbCl	«	Sedimenta in modo incompleto con 1 cm^3 1/2.
KCl-NaCl-LiCl	«	Non provocano la coagul. completamente
KCl	2N	Provoca la coagulazione con 3 cm^3.
$BaCl_2$ $SrCl_2$ $CaCl_2$	N/10	Provocano la coagulazione con 1 cm^3.
$Al_2(SO_4)_3Cr_2(SO_4)_3$-$AlCl_3$,$FeCl_3$,$CrCl_3$	N/10	Provocano la coagulazione con 5 goccie.

N. B. Tutte le soluzioni di Pt sulle quali io ho sperimentato confermano il comportamento generale di tutti i colloidi negativi, però la quantità degli elettroliti da aggiungere per provocare la coag. non sempre sono identiche a quelle occorse per la soluzione A. In un idrosolo preparato c i metod› di Bred g, mentre i cationi trivalenti provocano la coag. con soluzione N/10 per aggiunta di 5 goccie; i cationi bivalenti di conc. N/10 per l'aggiunta di 2 o 3 cm^3, i cationi monovalenti non provocano la coagulazione totale nemmeno con soluzioni concentrate. Solo l'H'ione provoca le coagulazione per concentrazione N/10 e per l'aggiunta di 5 o 6 goccie.

Questi risultati fanno sorgere nella mia mente molte domande: 1°. La stabilità dello stato colloidale in che rapporto sta colla grandezza delle particelle metalliche? E che probabile rapporto può esistere tra lo stato colloidale e il peso atomico dei metalli

medesimi? Già da osservazioni, senza l'aiuto dell'ultramicroscopia, si può argomentare che l'argento colloidale ha minore stabilità dell'oro e del platino. 2° In che modo possa influire su la stabilità di un colloide l'intensità dei movimenti browniani da cui sono animate le particelle degli idrosoli metallici? 3. In che modo vengano modificati i moti browniani dall'urto che avviene fra la particella ed i ioni diffondentisi di un elettrolità messo a contatto con un liquido di Bredig? Il mio studio in proposito che vorrei intraprendere non è certamente senza base scientifica. Gli idrosoli di oro sono stati attentamente studiati con l'ultramicroscopia in molte loro particolarità, come ho avuto occasione di riferire avanti. Da esse si deducono principalmente la discontinuità del liquido colloidale, le differenti dimensioni delle singole particelle in rapporto al metodo di preparazione, i moti dai quali esse sono animate, e l'intensità di questi movimenti in rapporto alla grandezza delle particelle medesime. Oggi si può parlare dopo i recenti studi di Lobry de Bruyn e W'olf, di discontinuità nelle vere soluzioni ordinarie. Quanto interessante sarebbe di seguire attentamente il contatto fra la particella colloidale e la molecola o il ione in movimenti d'idrodiffusione; osservare se dalla collisione fra la particella colloidale ed il ione provenga una profonda modificazione nello stato cinetico della particella metallica seguita dalla sua precipitazione!

Uno studio simile potrebbe assegnare con rigore matematico la vera natura della coagulazione, ed aggiungere maggiore valore alla mia ipotesi sulla coagulazione in altre memorie espressa.

Questi studi preziosi, che, io mi proponevo di eseguire fin dalla scoperta dell'ultramitroscopia, costituiscono ancora, per me un'amara delusione, perchè costretto a lavorare in laboratorio sfornito di mezzi scientifici necessari a tali importati ricerche.

Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico. Cremona.

Sulla decomposizione delle cianidrine racemiche con una base ottica attiva.

Nota di MARIO BETTI e di JAN van GIFFEN.

(Giunta il 14 ottobre 1911).

Come è stato dimostrato principalmente dalle ricerche di W. Marckwald e dei suoi collaboratori [1], quando sopra un composto otticamente attivo se ne fa agire uno racemico i due antipodi di questo, per quanto di struttura e di funzione chimica assolutamente identica, vi si combinano con diversa velocità. Così per es. nella reazione fra l'acido amigdalico racemico ed il l-mentolo, a 155°, l'acido destro amigdalico si eterifica più rapidamente di quello sinistro e per eterificazione incompleta rimane indietro dell'acido levogiro che si può ricavare allo stato libero.

L'osservazione già da tempo fatta da uno di noi che la β-naftol-benzilamina: $C_6H_5 - \underset{\displaystyle C_{10}H_6 . OH}{\underset{|}{CH}} - NH_2$ è capace di reagire non solo colle aldeidi libere ma anche con alcuni derivati di queste, e per per es. colle cianidrine, ci indusse a provare se nella combinazione della base destrogira colle cianidrine racemiche i due antipodi di queste mostrassero pure una diversa velocità di reazione.

La reazione si compie secondo l'equazione:

$$C_{17}H_{15}ON + R . CH(OH)CN = C_{17}H_{13}ON : CH . R + H_2O + HCN$$

dando origine a derivati aldeido-aminici della base, mentre si sviluppa l'acido cianidrico. Essa pareva particolarmente adatta a questo genere di ricerca perchè procede spontaneamente ed anche gradualmente, risultando completa soltanto dopo alcuni giorni. È possibile che si compia per fasi intermedie, delle quali uno schema probabile sarebbe anche il seguente:

$$>C<\begin{array}{l}OH \quad H\\ \hline CN \quad H\end{array}>N-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$$

Ed infatti sottoponendo all'azione della naftolbenzilamina destrogira tanto la cianidrina anisica quanto quella metilsalicilica

(1) W. Marckwald e A. Mc. Kenzie. Berichte. *32*, 2130 (1899); *33*, 208 (1900); *34*, 469 (1901); W. Marckwald e R. Meth *38*, 801; W. Marckwald e D. M. Paul, *38*, 810 (1905); *39*, 3654 (1906), ecc.

racemiche si sono potute poi ricavare frazioni di queste cianidrine dotate di debole ma non dubbio potere rotatorio.

Questo resultato acquista un certo interesse anche per il fatto che in questi ultimi tempi P. Rosenthaler (1) e K. Feist (2) hanno per via diversa ottenuto parimente delle cianidrine rotatorie. Il primo facendo combinare acido cianidrico e aldeidi in presenza di un catalizzatore enzimatico, l'emulsina, il secondo pure coll'emulsina decomponendo invece le cianidrine racemiche. In ambedue i casi l'emulsina manifesta un'elettività di azione rispetto ai due enantiomorfi, uno dei quali si forma e si decompone più rapidamente dell'altro. Sono particolarmente gli esperimenti di Feist che possono essere messi in confronto coi nostri, e per quanto in questi non si tratti di azioni catalitiche, è evidente che nella decomposizione delle cianidrine aldeidiche colla base otticamente attiva si giunge a resultati che ricordano quelli raggiunti per mezzo dell'enzima.

Coll'enzima, sopratutto nella reazione di sintesi, la differenza è per i due antipodi molto spiccata, mentre nel nostro caso si tratta solo di piccole differenze, ma questo accade frequentemente coi composti asimmetrici di costituzione molto semplice e nota.

E' forse possibile che in reazioni fra composti asimmetrici di configurazione più complicata, la differenza nella velocità di reazione dei due antipodi ottici risulti molto maggiore.

Azione della base sulla cianidrina anisica — Alla cianidrina benzoica oleosa e quasi incristallizzabile fu preferita quella anisica che cristallizza bene, fonde a 65° e può aversi facilmente pura. Anche per altre considerazioni questa cianidrina era specialmente da preferirsi. Tanto la base impiegata per la decomposizione della cianidrina, quanto il derivato anisalico che da questa decomposizione si forma sono fortemente destrogiri, ora, soltanto ottenendo o la cianidrina stessa o un suo derivato sinistrogiro, poteva del tutto eliminarsi il dubbio che la rotazione riscontrata dipendesse da traccie dei composti attivi impegnati nella reazione. Come è noto la cianidrina anisica attiva, per saponificazione, si trasforma

(1) Bioch. Ztschr. *14*, 238; *17*, 257; *26*, 1; C. Bl. 1909 I, 875, 1994; 1910 II, 572.
(2) Arch. d. Pharm. *247*, 226; *248*, 101; C. Bl. 1909 II, 521; 1910 I, 1617.

in un acido amigdalico di segno rotatorio contrario, quindi in ogni caso faceva sperare possibile il controllo.

A gr. 7,80 di base sciolti in circa 100 cc. di benzina mescolata con 100 cc. di alcool assoluto, furono aggiunti gr. 9,80 di cianidrina ed il liquido lasciato a sè a temperat. ordin. incominciò subito a tramandare odore di acido cianidrico. Dopo un paio di giorni si depositarono delle rosette cristalline che furono separate filtrando: fondevano a 138-139° e furono identificate per il composto anisalico della base destrogira, già altra volta descritto ($[\alpha]_D = +314°$).
Il liquido filtrato fu concentrato nel vuoto in presenza di acido solforico e di pezzetti di paraffina. Si andarono così separando successive frazioni della stessa sostanza, lavate ogni volta sul filtro con poca benzina per liberarle da un po' di cianidrina cristallizzata insieme. Il liquido di lavaggio veniva riunito alla soluzione primitiva.

Quando di questo derivato furono ricavati gr. 7,50 (quantità teorica circa gr. 11) e la sua formazione divenne scarsissima, fu aggiunta al liquido della ligroina che determinò la precipitazione di cianidrina anisica mista con alcune gocciole oleose giallastre. Spremendo alla tromba e lavando con un po' di benzina si ebbe la cianidrina perfettamente incolora, cristallina, pura, fusibile a 65° (gr. 2,40): essa era otticamente inattiva. Con una nuova aggiunta di ligroina si ebbe una nuova frazione (circa gr. 1,20) di cianidrina mescolata pure con un po' di olio giallastro: lavata con benzina fondeva pure a 65°.

Gr. 0.846 di questa sciolti in 15 gr. di benzina ed esaminati al polarimetro in un tubo lungo 200 mm. manifestarono una debole rotazione sinistrogira: $\alpha = -0°,22$.

Per una nuova aggiunta di ligroina al liquido primitivo si ottenne soltanto dell'olio giallobruno. In seno a questo, lasciato a sè, si andarono formando dei cristalletti di derivato anisalico. Aggiungendo ancora al liquido notevoli quantità di ligroina si ebbe un precipitato oleoso assai abbondante ma nè lungo riposo, nè raffreddando con ghiaccio e sale, nè mantenendolo nel vuoto secco fu possibile di farlo cristallizzare: svolgeva continuamente debole odore di acido cianidrico e di anisaldeide e probabilmente conteneva in gran parte prodotti di decomposizione spontanea della cia-

nidrina. In soluzione benzinica era destro-rotatorio, a causa degli ultimi residui di derivato anisalico della base.

Una seconda prova fu fatta impiegando soluzioni in benzina pura in presenza di solfato sodico anidro per assorbire l'acqua che si forma nella reazione. Fu anche seguito l'andamento di questa misurando di tempo in tempo la rotazione del liquido. A tale scopo la concentrazione della soluzione era tale da non permettere che alcun prodotto cristallizzasse ed era mantenuta costante sia impedendo quasi del tutto l'evaporazione sia compensando le perdite con nuovo solvente. Siccome il derivato anisalico ($[\alpha]_D = + 314^o$) è più fortemente destrogiro della base ($[\alpha]_D = + 59^o$), così la rotazione destra andava facendosi sempre più forte col progredire della reazione.

Dopo sei giorni, quando la reazione era notevolmente progredita, il liquido, filtrato dal solfato sodico, fu concentrato nel vuoto fino a piccolo volume, ma non fornì alcuna cristallizzazione. Per aggiunta di ligroina si ebbe una cristallizzazione di derivato anisalico della base, che fu separato, ed il liquido si fece evaporare spontaneamente. Lasciò un residuo vischioso nel quale si tentò di riscontrare la presenza della cianidrina anisica attiva trasformandola nel corrispondente acido amigdalico, nella speranza di poter sotto tale forma ricavare tutto quanto il composto attivo e cioè anche quella parte che nell'operazione precedente era evidentemente rimasta nelle ultime frazioni oleose. Ma, eccezione fatta per i derivati della base, non si ebbero che prodotti inattivi, probabilmente in seguito a racemizzazione.

Fu allora rivolta l'attenzione alla *cianidrina orto-nitrobenzoica*, ben cristallina, non così facilmente decomponibile come quella anisica e che per i suoi caratteri di solubilità faceva sperare più facile la separazione di frazioni assai ricche in composto attivo. Ma colla naftolbenzilamina essa forma quasi subito un composto microcristallino di color rosso granato scuro, quasi insolubile in tutti solventi, che non corrisponde al derivato o.nitrobenzalico della base, già noto. Probabilmente esso è dovuto ad una reazione secondaria del gruppo NO_2 in porzione orto. Ne abbiamo per ora tralasciato lo studio.

Azione della base sullá cianidrina metilsalicilica. Anche questa prova fu fatta con soluzioni benziniche, in presenza di sol-

fato sodico anidro, e seguendo giorno per giorno l'andamento della reazione per mezzo della rotazione del liquido. Il derivato metilsalicilidenico è anch'esso più destrorotatorio ($[\alpha]_D = + 243^\circ$) della base ($[\alpha]_D = + 59^\circ$). La reazione procede più lentamente che non colla cianidrina anisica.

Dopo dieci giorni il liquido si concentra nel vuoto e quando sulle pareti del recipiente incominciano a formarsi dei grumi cristallini, per mezzo di questi si determina l'inizio della cristallizzazione in seno alla soluzione. Si ottiene così un'assai abbondante formazione di cianidrina metilsalicilica in grossi cristalli prismatici o tabulari, completamente formati, sui quali sono posate pochissime rosette cristalline del composto metilsalicilidenico della base, molto solubile in benzina. Si decanta il liquido ed i pochi ciuffi del derivato della base. I cristalli della cianidrina si lavano con benzene freddo e si ottengono perfettamente incolori e puri. Si triturano e si lavano di nuovo sul filtro con poca benzina e si fanno essicare nel vuoto; fondono a $72^\circ.5$.

La soluzione contenente gr. 2,510 di questa sostanza in 46 gr. di benzina, esaminata al polarimetro in un tubo lungo 400 mm., alla temperatura di 23°, dette la seguente rotazione: $\alpha = - 0^\circ,69$.

Per azione dell'acido solforico fu tentato di trasformare questa cianidrina in parte rotatoria nel corrispondente acido amigdalico, ma si ottennero soluzioni otticamente inattive, probabilmente in seguito a racemizzazione.

Il liquido decantato da questa cianidrina dette ulteriori cristallizzazioni miste di cianidrina e di derivato metil-salicilidenico della base, non facili a separarsi completamente.

Siena, Laboratorio di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università — Settembre 1911.

I. Sopra alcuni ioduri di rame e mercurio ammoniacali.
II. Sopra un ioduro di rame ammoniacale.

Nota di F. ANDERLINI.

Giunta il 30 ottobre 1911.

Il mercurio al pari del rame dà dei derivati alogenati che coll'ammoniaca formano i noti composti complessi la cui costituzione non sembra in tutti i casi finora ben chiarita. Assai pochi poi sono quelli che contengono i due metalli associati per modo che nella letteratura non mi riesci di trovare la descrizione che di due ioduri ramico-mercurici tetrammonici dovuti a Jorgensen (¹) e da esso rappresentati colle formole $CuJ^2.HgJ^2.4NH^3$ e CuJ^2 $2HgJ^2.4NH^3$.

Per quanto nel caso presente sieno interessanti, dati i rapporti coi precedenti dei due corpi che vengono rappresentati l'uno colla formola $Cu^2J^2.HgJ^2$ (²), la cui esistenza venne ripetutamente contestata: l'altro colla formula $Cu^2J^2.2HgJ^2$ (³), non credo che per il momento di porli in questione altro essendo il compito prefissomi.

Il fatto che i due metalli danno origine alle due serie al massimo e al minimo rendeva probabile l'esistenza pure di due serie di derivati ammonici complessi contenenti altresì i due nominati metalli salificati dagli alogeni.

Le mie prime ricerche furono indirizzate a rintracciare la via da seguire per ottenere dei prodotti di riduzione essendo questo l'obbiettivo propostomi. Non descriverò ora i vari tentativi da me fatti coi diversi riduttori, anche per il motivo che i prodotti più avanti descritti furono ottenuti con quello che si presentava il più ovvio: vale a dire col solfito ammonico. Questo reattivo al pari di altri sali dell'ammonio, oltre che esercitare azione riducente, determina lo spostamento di gruppi ammonici nei sali complessi del mercurio, come ha dimostrato Pesci (⁴); ciò che rendeva pro-

(¹) Journ. f. prakt. Chemie (n. 7) Bd II 347 - 1870.
(²) Wilm et Caventou — Ball. soc. chim: (2) 12.220 — 1870; Meusel — Ber chem. Ges. 3-123 — 1870; Jörgensen loco cit.; Lenoble — Boll. soc. chim. (8) 9-137 — 1895.
(³) Hess. Jahrsb. 227 — 1875.
(⁴) Gazz. chim. it. XX, 487 — 1890.

babile, e i fatti lo hanno dimostrato, la formazione di prodotti con gruppi ammonici in numero vario. Intorno all'azione riducente del solfito ammonico è da osservare che, in presenza dell'ammoniaca libera, può essere graduale sui corpi contenenti ioduri di mercurio, in altri termini, che da parziale può giungere fino alla quasi completa separazione del metallo.

Se ora si considera la facilità di trasformazione dei composti alogenati dei due metalli dalla forma inferiore alla superiore, che questa tendenza conservano anche nei sali complessi; se a ciò si aggiunge la instabilità di detti sali complessi ammonici, i quali perdono ammoniaca e talvolta parte anche dell'alogeno, non solo allo stato di secchezza per esposizione all'aria, ma anche nei liquidi stessi in cui si formano e ne viene come conseguenza che le reazioni si susseguono, si complicano per formazione successiva e talvolta concomitante di prodotti diversi, si comprende come frequenti sieno le difficoltà che si presentano. Per tali motivi devo quindi limitarmi a riferire intorno a quelli che meglio mi riesci a identificare, seguendo i metodi di analisi che ora brevemente esporrò.

La determinazione del rame fu eseguita secondo il metodo adottato da Jörgensen [1], consistente nello scaldare la sostanza in un crogiuolo in modo da eliminare tutto ciò che è volatile. È da ricordare che mentre i composti al massimo davano quale residuo dell'ioduro rameoso, da quelli ridotti invece rimase quasi sempre un miscuglio di ioduro e ossido anche se mantenuti alla temperatura di 135° - 140°. Comunque in tutti i casi venne effettuata l'ossidazione coll'acido nitrico. La svaporazione dell'eccesso di acido fu provocata dall'alto al basso scaldando il crogiuolo per riverbero disponendo sopra questo un largo coperchio di terra sotto il quale si faceva battere la fiamma. Ciò allo scopo di impedire il trasbordamento del liquido e conseguente pericolo di perdita, come avviene facilmente scaldando al disotto prima di avere portato a secchezza il residuo nitrato di rame, specialmente poi se si deve ripetere il trattamento coll'acido.

Il mercurio fu determinato sotto forma di calomelano, impiegando l'acido fosforoso, servendomi del residuo insolubile rimasto

[1] Loco citato.

dopo la riduzione con magnesio o con zinco, mentre il liquido serviva per la determinazione del iodo sotto forma di iodu o di argènto. Siccome il mercurio viene reso libero, per evitare perdite di qnesto, il riscaldamento coi metalli riduttori veniva fatto in apparecchio a ricadere; tanto più che in ogni caso era richiesta un'azione prolungata. Il residuo raccolto poi su filtro veniva con questo introdotto in una bevuta, trattato con acido nitrico prima diluito finchè i metalli entravano in soluzione e, dopo svaporato l'eccesso di acqua, con acido nitrico concentrato fino alla distruzione della carta; infine svaporando l'eccesso di acido scaldando in una corrente di aria nella stessa bevuta; di guisa che la svaporazione si effettuava altrettanto rapidamente quanto in una capsula. Se la oarta è senza ceneri e i metalli puri, diluendo con acqua si ottiene una soluzione limpida. In ogni modo la filtrazione riesce facile anche se per avventura rimangono indisciolti residui e filamenti di carta.

Da qualche saggio fatto essendo risultato ohe una parte dello azoto non veniva spostato dalla potassa sotto forma di ammoniaca perciò fu usato il solfuro di sodio oppure potassa e magnesio metallico in polvere, per determinare l'azoto totale sotto quella forma, per poi, e come al solito, misurarla volumetricamente. Il secondo metodo offre il vantaggio di poter fornire nel residuo, rimanente nel recipiente distillatorio, il materiale per determinare agevolmente anche l'iodio e, volendo, anche il rame; non però il mercurio perchè questo viene trascinato in notevoli quantità dal vapore acqueo. La sola avvertenza da tener presente è quella di procedere nella distillazione con una certa lentezza onde dare tempo al magnesio di operare la completa riduzione. In quanto alla concordanza dei due metodi dall'esame degli specchietti delle analisi si può formarsene un'idea.

*
* *

I due composti preparati da Jorgensen e da esso rappresentati colle formule rispettive, in antecedenza già esposte, $CuJ^2 . HgJ^2 . 4NH^3$ e $Cu J_2 . 2HgJ_2 . 4 NH_3$, è il primo di colore azzurro più o meno intenso a seconda delle dimensioni dei cristalli, il secondo è verde cupo, talvolta con riflessi metallici quando si deposita in cristalli bene sviluppati, oppure verde più o meno chiaro quando

è in cristalli di piccole dimensioni. Tatti e due sono stabili in vasi perfettamente chiusi, perdono ammoniaca e iodio all' aria libera. poco sensibili alla luce invece purchè non troppo viva e ciò contrariamente a quanto trovasi scritto in qualche pubblicazione. Proprietà tutte queste comuni anche ai loro prodotti di riduzione in maggiore o minor grado. Naturalmente se i due corpi sopracitati si devono considerare come i termini di partenza di prodotti di riduzione saranno anche quelli di arrivo per gli effetti dell'ossidazione. Ciò infatti costituisce una certa difficoltà nella preparazione dei prodotti di riduzione come già altrove fu accennato. Benchè la riduzione mediante il solfito ammonico possa effettuarsi per la diretta sua azione sui corpi azzurro e verde, migliori risultati si possono ottenere nell' atto stesso della loro formazione nei modi che verranno esposti.

***

I) $Cu\ Hg\ J_3 . 2\ NH_3$

Questo ioduro si forma in diverse contingenze, ma il modo che mi sembra il più oomodo per prepararlo è il seguente. Una soluzione di solfato o nitrato di rame (probabilmente anche altri sali) nell'ammoniaca viene mescolata con solfito ammonico e portata ad una temperatura vicina all'ebullizione, se allora si aggiunge soluzione di ioduro mercurico-potassico il liquido si scolora e talvolta si separa del mercurio. In questo caso, si mantiene per qualche tempo il liquido intorno a 50° e quando chiarisce si filtra. Se la quantità di ammoniaca è in conveniente eccesso per il raffreddamento si separano dei cristalli gialli tendenti un po' al bruno, ohe devono separarsi non appena compaiono alla superficie del liquido dei cristalli azzurri, decantando e bagnando tosto i cristalli gialli rimasti sul fondo del recipiente con alcole diluito, e raccoglierli rapidamente su filtro alla pompa. La lavatura si fa con poco alcole prima diluito. in fine con pochissimo alcole concentrato e il disseccamento in essicatore con calce e potassa mescolati, ma non sul cloruro di calcio.

Cristalli gialli con tono bruno che aumenta col disseccamento finiscono col diventare bruni del tutto o verde-bruni per lunga conservazione. All' aria libera, dopo un certo tempo diventano

rossi. L'acqua e l'alcole decompongono questo corpo con formazione di sostanza rossa; l'ammoniaca in presenza dell'aria umida lo trasforma nel composto azzurro. Si scioglie nel solfito ammonico a caldo con scolorazione e svolgimento d'ammoniaca e dopo alcune ore lascia depositare dei cristalli bianchi. Tale soluzione resa ammoniacale ed esposta all'aria diventa azzurra alla superficie e si copre di cristalli azzurri intensamente colorati. Scaldato il corpo giallo si fonde prima di 100° con decomposizione, se invece si scalda in seno all'acqua madre intorno a 95° si fonde e forma un liquido bruno, oleoso che si rapprende in massa cristallina raffreddando sotto forma oleosa, si separa pure quando le soluzioni in cui si genera sono molto concentrate e calde.

Il prodotto dell'ossidazione ha dato all'analisi 8.13 di ammoniaca; 7.37 di rame e 60.13 di iodio. Per la formula $Cu\,Hg\,J^4.\,4NH_3$ sono richiesti 8.10; 7.55; 60.52 rispettivamente.

Il corpo giallo-bruno fornì all'analisi i risultati seguenti:

Calcolato per la formola $Cu\,Hg\,J_3\ 2NH_3$		Trovato		
		1.	2.	3.
Cu	9,35	9,23-9,24	9.00	9,33
Hg	29,47	29,27	—	29,32
J	56,15	55.70	55,88	56,14
NH^3	5,01	4,87	4,90	5,20

Cercando di mettermi nelle condizioni migliori per la preparazione di questo mi imbattei in altri corpi fra i quali due mi parvero individualizzati, uno di colore giallo puro in minuti cristallini, l'altro in squame cristalline di un bel colore giallo con riflessi metallici che gli danno l'aspetto di frammenti di foglie d'oro e si separa talvolta dopo il precedentemente analizzato e descritto in aghi giallo-bruni. Ottenni il corpo in squame anche scaldando la soluzione a 50° iu pallone e aspirando alla pompa l'eccesso di ammoniaca. In causa della loro eccessiva alterabilità non furono analizzati.

H°) $Cu\,Hg_2\,J_5.\,3NH_3$.

La riduzione diretta del corpo verde mediante il solfito ammonico può essere effettuata, però non avendo sempre ottenuto prodotti identici trovai preferibile seguire altre vie per preparare dei derivati di riduzione. Il corpo rappresentato dalla formula

posta in testa al presente capitolo lo preparai partendo da ioduri mercuriammonici contenenti presumibilmente il gruppo Hg_2. fra i quali attiró la mia attenzione il composto a cui il Pesci ha ritenuto dovesse spettare la formula Hg_2 NJ. $3NH_4$ J: i' quale come è noto si ottiene per azione dell'ammoniaca sul ioduro mercurico. Il prodotto della reazione fra l'ioduro mercurico e l'ammoniaca si scioglie nel solfito ammonico, in soluzione convenientemente diluita, leggermente ammoniacale, scaldando debolmente. Questa soluzione mescolata con una contenente un po' più di una molecola di ioduro di rame nell'ammoniaca fornisce un liquido azzurro intensamente, il quale portato a una temperatura di 60°-70° dopo un certo tempo si scolora e assume una tinta giallognola. Durante il raffreddamento si separano dei cristalli granulari, se la soluzione è concentrata, in squame cristalline invece se è alquanto diluita. Nel primo caso la deposizione dei cristalli avviene anche quando il liquido è ancora caldo, talvolta si separano pure delle squame a temperatura più bassa. Sotto questa ultima forma si ottiene meglio introducendo la soluzione appena fatta e piuttosto diluita in un pallone che verrà posto in un bagno d'acqua mantenuto a 50° e aspirando l'ammoniaca in eccesso con una pompa. Il liquido tende a scolorarsi ad un certo punto e allora incominciano a separarsi delle squame cristalline aventi la stessa composizione dei cristallini granulari. Quasi sempre durante il primo riscaldamento del miscuglio si separa una sostanza verde formata in gran parte di ioduro mercuroso: ciò che rende necessaria la filtrazione rapida dei liquidi caldi.

Tanto sotto la forma di cristallini come di squame il prodotto della reazione si presenta di un colore giallo con tono tendente al verde, si può abbastanza facilmente raccogliere su filtro e lavarlo con alcole prima diluito poi concentrato senza che avvenga sensibile alterazione, purchè la lavatura non sia troppo prolungata mentre viene decomposto dall'acqua e per esposizione all'aria; quando è secco diventa rosso. L'alcole assoluto non esercita azione che dopo un tempo abbastanza lungo. Relativamente è uno fra i composti più stabili fin qui preparati se conservato in vasi perfettamente chiusi e non esposto a luce viva, di modo che anche il disseccamento su calce e potassa riescì agevole.

Le analisi dei cristalli granulari segnate al N. 1 e di quelli tabulari al N. 2 e 3 diedero i numeri seguenti:

Calcolato °/₀ per la formula $CuHg_2J_5 3NH^3$				
Cu	5,52	1. 5,53	2. 5,30-5,35	3. 5,49-5,48
Hg	34.79	34,32	34,31	—
J	55.24	55,02	54,88	—
NH_3	4,43	4,39	4,55	4,44

* * *

III.) — $CuHg_2J_8 . 4NH_3$

Qualora si modifichino le condizioni di temperatura suesposte per la preparazione del corpo ora descritto si ottengono, impiegando le stesse sostanze reagenti, dei prodotti diversi. Cosi avviene che alla temperatura ordinaria mescolando la soluzione del ioduro mercurico nel solfito ammonico, con una di ioduro di rame nella ammoniaca, si separa un precipitato cristallino di colore verde-azzurro e, se prima che avvenga la precipitazione completa si scaldi in bagno d'acqua non oltre i 50°, il precipitato si ridiscioglie, il liquido azzurro assume una tinta più cupa, poi schiarisce e tende al verde. Se la soluzione è sufficientemente concentrata, incominciano tosto a separarsi dei cristallini brillanti, squamiformi, che aumentano durante il raffreddamento. Non conviene attendere che il liquido diventi del tutto freddo per raccogliere i cristalli ma appena questi accennano a non mostrare più il loro luccicore in seno alla massa liquida. L'ammoniaca deve trovarsi in eccesso un po' sensibile, se invece è scarsa non si ottiene più il prodotto cercato; come deve pure evitarsi il grande eccesso. La preparazione di questo corpo non sempre mi riescì, anche impiegando le materie prime dosate, certamente per difetto di una o l' altra delle condizioni volute. La lavatura effettuasi nello stesso modo descritto per il corpo procedente, salvo che il disseccamento fu completato verso la fine in atmosfera leggermente ammoniacale.

Quando è secco si presenta sotto forma di scagliette brillanti di colore verde-giallo chiaro, poco stabili all'aria libera perchè in breve ora diventano rosse. L'acqua lo altera pure facendo passare

la tinta al rosso, mentre ha azione poco sensibile l'alcole concentrato.

I risultati dell'analisi furono i seguenti:

	Calcolato per la formola $CuHg_2J_5.4NH_3$			Trovato	
		1.	2.	3.	4.
Cu	5,44	5,18-5,25	5,41	5,35	5,35
Hg.	34,28	33.81	34,10	—	—
J	54,43	54,20	54,18	54,16	—
NH_3	5.82	5,50	5,49–5,79	5,53	5,60–5.64

I numeri qui riportati concordano sufficientemente con quelli richiesti dalla formula $CuHg_2J_5.4NH_3$ di modo che questa differisce dalla precedente del corpo giallo per NH_3 in meno e da quella del verde di Jörgensea per J in meno. Il colore verde benchè pallido, del mio derivato tetrammonico, può ingenerare il dubbio che non si tratti di un prodotto contenente il rame al minimo; nondimeno io ritengo che questo metallo si trovi in tale condizione, perchè il corpo verde si separa dalle acque madri, dopo allontanato il precedente per ulteriore raffreddamento ed esposizione all'aria e si forma anche quando ii miscuglio delle soluzioni generatrici si effettua a temperatura poco elevata; nel primo caso per effetto dell'azione ossidante dell'aria, nel secondo avanti che si compia l'azione riduoente del solfito ammonico.

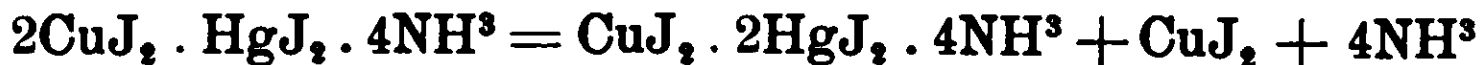
***

Prima di passare ad altri argomenti che fanno parte della presente memoria credo opportuno di aggiungere un cenno sulle trasformazioni dei due corpi azzurro e verde di Jorgensen prevedibili in seguito allo studio dei prodotti di riduzione.

Il composto azzurro si scioglie con svolgimento di ammoniaca nei sali ammonici neutri in soluzioni concentrate, come il cloruro, bromuro, solfato ecc. e per raffreddamento si depositano dei cristalli, talvolta di 5 mm. di lunghezza circa, di un colore verde scuro, con riflessi metallici. Sottoposti all'analisi i cristalli ottenuti da una soluzione nel solfato ammonico fornirono 5.07 % di ammoniaca; 58,71 di iodio in luogo di 5.26 e 58,91 richiesti dalla formula già esposta $CuJ_2 2HgJ_2 4NH_3$. Se alla soluzione del corpo azzurro in un sale ammonico si aggiunge dell'ammoniaca si ripro-

ducono i cristalli azzurri del corpo primitivo di guisa che apparentemente non avviene nessuna reazione. A mio avviso tali reazioni si possono interpretare nel modo seguente.

La trasformazione del corpo azzurro nel verde si compie giusta l'equazione:

$$2CuJ_2 . HgJ_2 . 4NH^3 = CuJ_2 . 2HgJ_2 . 4NH^3 + CuJ_2 + 4NH^3$$

Il liquido rimane azzurro e il peso del prodotto cristallino è di poco inferiore al calcolato.

La riproduzione del corpo primitivo che avviene per l'aggiunta di ammoniaca alla soluzione calda è verosimile che accada perchè questa integra quella che prima va perduta e perciò si ritorni al punto di partenza:

$$CuJ_2 . 2 HgJ_2 . 4NH^3 + CuJ_2 + 4NH^3 = 2CuJ_2HgJ_2 . 4NH^3$$

Il passaggio dal corpo verde a quello azzurro si effettua direttamente scaldando questo con ioduro di rame sciolto in eccesso di ammoniaca; per raffreddamento si separa il corpo azzurro cristallizzato. Meno direttamente avviene tale trasformazione quando le soluzioni atte a dare il corpo verde o i suoi prodotti di riduzione, vengono scaldate per un certo tempo intorno a 70°-80° in presenza di ammoniaca in eccesso e solfito ammonico, allora lasciano separare del mercurio metallico e forniscono il corpo giallo monomercurico e, per ossidazione all'aria, quello azzurro più volte menzionato. In questa reazione si sottrae mercurio al composto bimercurico, ma se, quasi viceversa, si scalda del corpo azzurro con soluzione di ioduro mercurico-potassico, in presenza di un po' di ammoniaca per favorire la reazione, si forma il corpo verde il quale in parte entra in soluzione e cristallizza per raffreddamento, in parte resta indisciolto sotto forma di una polvere verde.

Alcune determinazioni eseguite allo scopo di eliminare ogni dubbio sulla identità del corpo azzurro fornirono:

1° quello ottenuto da soluzione in cloruro ammonico e ammoniacale:

Ammoniaca 8.29 %; rame 7,50 %; iodio 60.20 %:

2° quello ottenuto per ossidazione

Ammoniaca 8,20 %; iodio 60,41 %;

Per la formola $CuHgJ_4 . 4NH^3$ si richiedono:

[illegible]5 [illegible] rame; 8,10 di ammoniaca; 60,52 di iodio %.

IV.

Ho già fatto cenno altrove intorno alle complicazioni che si verificano nei processi di preparazione delle sostanze precedentemente descritte e ne è una prova la formazione di un prodotto ottenuto in uno dei tentativi fatti per studiare le condizioni di preparazione del corpo al N. III. Non mi fu dato di riprodurlo ancora, in ogni modo esso si formò impiegando le stesse materie prime che servirono per preparare il corpo al N. III; il liquido era fortemente ammoniacale e il nuovo corpo si depositò in minutissime scagliette verdognole durante il raffreddamento. Mi riserbo di ritornare sull'argomento, limitandomi per ora a esporre sommariamente alcuni dati analitici a titolo di ricordo. Fu trovato in 100 parti:

Rame 4,11; mercurio 38,92; ammoniaca 5,75 e iodio 49,87 in media. Questi risultati numerici si avvicinano ai numeri spettanti a due formole poichè si richiedono:

	Cu	Hg	J	NH^3
Per $CuHg^3J^6 . 5NH^3$	4,20	39,72	50.44	5,62
Per $CuHg^3J_6 6NH^3$	4,15	39,28	49,88	6.68

Ritengo opportuno di far notare che l'esame del prodotto lo effettuai dopo oltre un mese dalla sua preparazione e che all'apertura del vaso in cui fu conservato si sentiva, benchè debole l'odore di ammoniaca. Esso infatti la perde per esposizione all'aria e diventa rosso con tono ranciato a differenza degli altri che danno residui di un bel rosso vivo simile a quello dell'ioduro mercurico o un rosso cupo.

V — Sopra un ioduro rameoso ammoniacale.

In taluna delle numerose esperienze da me tentate mi venne alle mani un prodotto che dalle analisi risultò essere un ioduro rameoso ammoniacale, di cui non mi fu dato di rinvenire la descrizione in nessuna delle pubblicazioni che consultai. Comunque mi sembrano meritevoli di essere menzionate le condizioni di sua formazione.

Ho già fatto rilevare che il solfito ammonico in presenza di un eccesso di ammoniaca può esercitare un'azione riducente sui

composti iodurati del mercurio fino alla separazione del metallo. Trassi profitto di questa reazione per studiare il residuo della reazione stessa che rimane nella soluzione quasi esente di mercurio o che ne contiene poco. In una esperienza mi servii di una soluzione del corpo azzurro nel solfito ammonico che resi fortemente ammoniacale e scaldai in un bagno d'acqua all'ebullizione. La soluzione lasciò depositare del mercurio estremamente diviso per arrestarsi ad un certo punto; l'aggiunta di altra ammoniaca determinò nuova separazione di questo metallo e ciò si ripetè fino a che per successive addizioni di ammoniaca più non si separò precipitato. Il liquido si scolorò e quando divenne limpido filtrai ancora caldo in un pallone, questo collocai in bagno d' acqua tenuto a 40° e aspirai mediante una pompa per allontanare l' eccesso di ammoniaca. Nel frattempo il liquido era ritornato all'azzurro, poi incominciò a scolorarsi nuovamente e a lasciar separare delle squamette sottilissime, taluna di circa 2 mm. di lato, che continuarono a prodursi per qualche ora. I cristalli squamiformi furono raccolti su filtro alla pompa, lavati con un po' di ammoniaca alcoolica diluita con acqua e posti in essicatore con calce e potassa. Lo stesso composto ottenni dalle acque madri separate nella preparazione del corpo giallo descritto al N. I. Abbandonate a sè all'aria, si copersero per qualche giorno sulla superficie libera di cristalli azzurri che continuarono a riprodursi di mano in mano che si toglievano, mantenendo però il liquido sempre ammoniacale, finchè cessarono. Dopo ciò si lasciò svanire l' ammoniaca, alcuni giorni appresso si depositarono sul fondo del recipiente delle scagliette simili alle precedenti, ma alcune ancora più larghe, benchè sempre assai sottili. Furono raccolte come le sopradescrittte.

Si presenta questo corpo, come si disse in scaglie, di colore giallo pallido, brillanti, quando sono umide, tendenti a colorarsi in azzurro esposte umide all'aria, al rosso pallido invece quando sono secche perdendo con grande facilità ammoniaca, come d'altra parte sono capaci di assorbirne. I numeri risultanti dalle analis raccolti sotto il I si riferiscono al prodotto ottenuto a freddo ed esaminato appena raggiunto il peso costante, mentre al II si riferiscono a quello ottenuto a caldo e dopo seccato tenuto in atmosfera leggermente ammoniacale.

Calcolato per la formola		Trovato	
$Cu^2J^2 . NH_3$		I	II
Cu	31,91	31,92	31,79-31,80
J	63,82	63,82	63,33
NH_3	4,27	4,37	4,87-4,80

L'ammoniaca trovata al II è sensibilmente superiore a quella richiesta dalla formola tanto nel caso del saggio fatto col magnesio e potassa qnanto col solfuro sodico. Allo scopo di chiarire le cose feci due porzioni della sostanza disponibile, una collocai in essicatore con calce e potassa lasciandovela fino a peso costante, l'altra disposi come verrà detto. Determinata l'ammoniaca con solfuro sodico nella prima porzione ottenni i risultati seguenti:

Gr. 1,1082 di sostanza diedero 0,04794 di NH_3, pari a 4,32 %.

Essendo oon ciò dimostrato che questo corpo può assorbire una certa quantità di ammoniaca volli verificare fino a quale punto poteva spingersi la perdita alla temperatura ordinaria. A tale scopo la seconda porzione pesata fra vetri da orologio fu collocata sopra una piccola bacinella contenente 10 c. c. di acido solforico 2N e il tutto coperto da una bassa campanella aderente a tenuta del vuoto al rispettivo piatto di vetro. Dopo oltre venti giorni ripesai i vetri da orologio e rititolai l'acido.

Gr. 1,0326 di sostanza hanno perduto Gr. 0,0492 pari a 4,76 %
1,0326 » » dato NH_3 » 0,04742 » a 4,60 %.

Ricorderò infine che per determinare il rame bastò un riscaldamento del prodotto intorno a 100° per circa due ore onde eliminare tutta l'ammoniaca, come lo dimostrano i numeri al II ove fu pesato come ioduro residuo e dopo trasformazione in ossido. Dopo la perdita di tutta l'ammoniaca il residuo ioduro conserva la forma esterna del corpo primitivo ma assumendo un colore rosso di litargirio in scaglie.

Lo ioduro monoammoniacale descritto corrisponde al cloruro $Cu_2Cl_2 . NH_3$. di Deherain.

Un tentativo fatto per riprodurre l'ioduro monoammonico partendo dalla soluzione di ioduro rameoso nell'ammoniaca e solfito ammonico non riescì che alla formazione dell'ioduro tetrammonico in cristallini bianchi.

Istituto di Chimica generale di Padova.

L'analisi termica nei sistemi quaternari.
Nota III di N. PARRAVANO e G. SIROVICH.

Facendo seguito alla nostra discussione [1], trattiamo qui delle sezioni del tetraedro fatte con piani paralleli alle faccie. Queste sezioni possono presentarsi di due tipi ben distinti, come per es.,

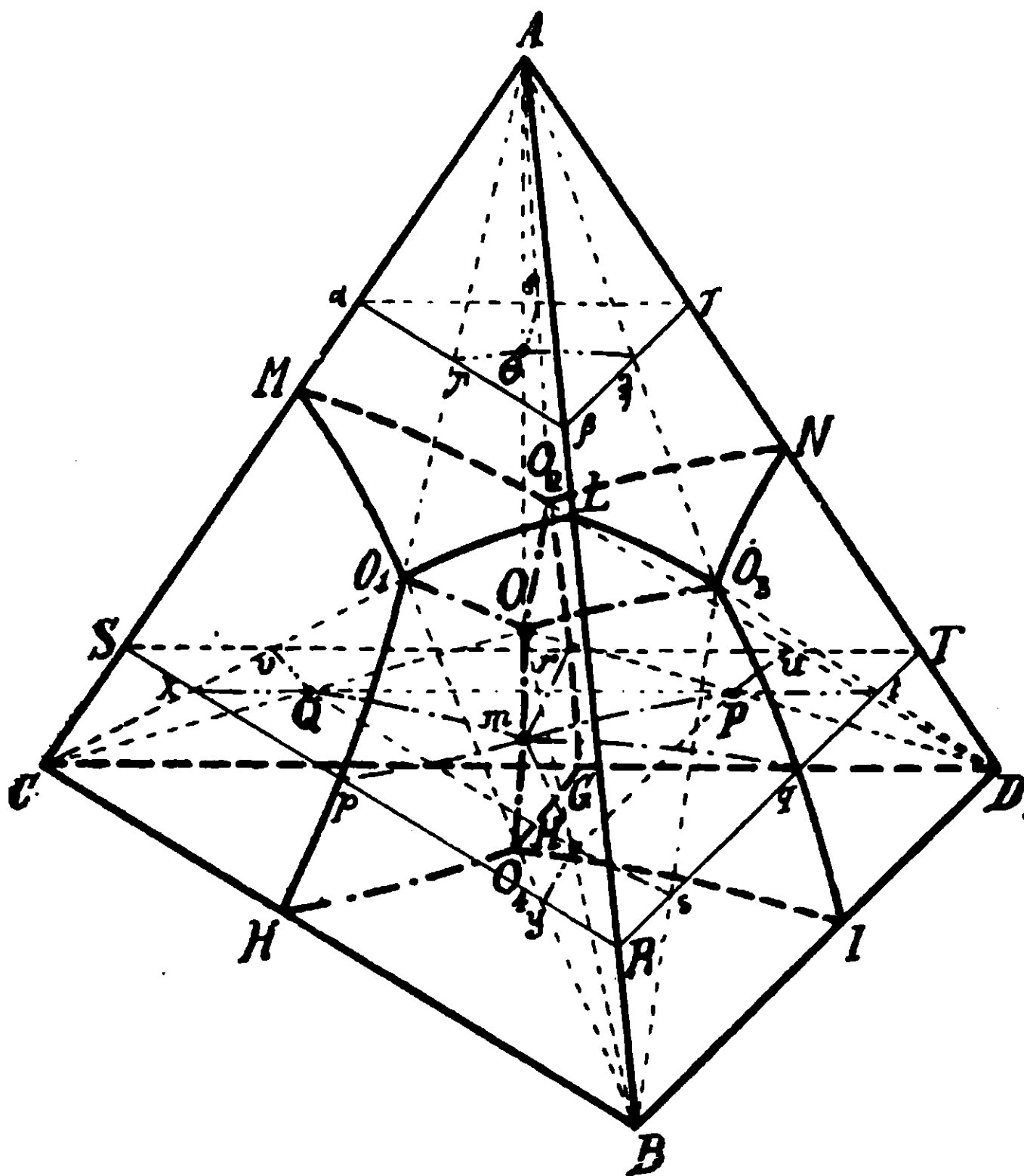



Fig. 1.

SRT e $\alpha\beta\gamma$ della fig. 1, e da un tipo si può passare all'altro per mezzo di successive trasformazioni, immaginando che una delle sezioni si sposti avvicinandosi all'altra.

Studiamo separatamente i due tipi di sezioni, ed incominciamo con la sezione SRT. In essa s'incontrano le curve singolari *pm*, *qm*, *rm*, di intersezione con le superficie di separazione secondaria; le curve *m*H, *y*H, *s*H, *m*P, *t*P, *u*P, *m*Q, *v*Q, *x*Q, di interse-

(1) Gazz. Chim. It. *41* 2, 697 (1911); id. *42* 113 (1912).

zione con i coni che hanno per direttrici le curve di separazione terziaria e per vertici i vertici B, D, C.

Il miscuglio m non dà nè separazione primaria nè separazione secondaria, ed i miscugli H, P, Q passano direttamente dalla separazione primaria alla quaternaria.

Il solido di cristallizzazione del sistema SRT prende l'aspetto della fig. 2. La superficie $R'_1 q'_2 m'_3 p'_2$ è la superficie di cristallizzazione primaria di B, la superficie $T'_1 r'_2 m'_3 q'_2$ è quella di D, la superficie $S'_1 p'_2 m'_3 r'_2$ è quella di C: manca la superficie di cristallizzazione primaria di A. Le curve $p'_2 m'_3$, $r'_2 m'_3$, $q'_2 m'_3$ hanno per proiezione sul piano delle concentrazioni curve segnate con le

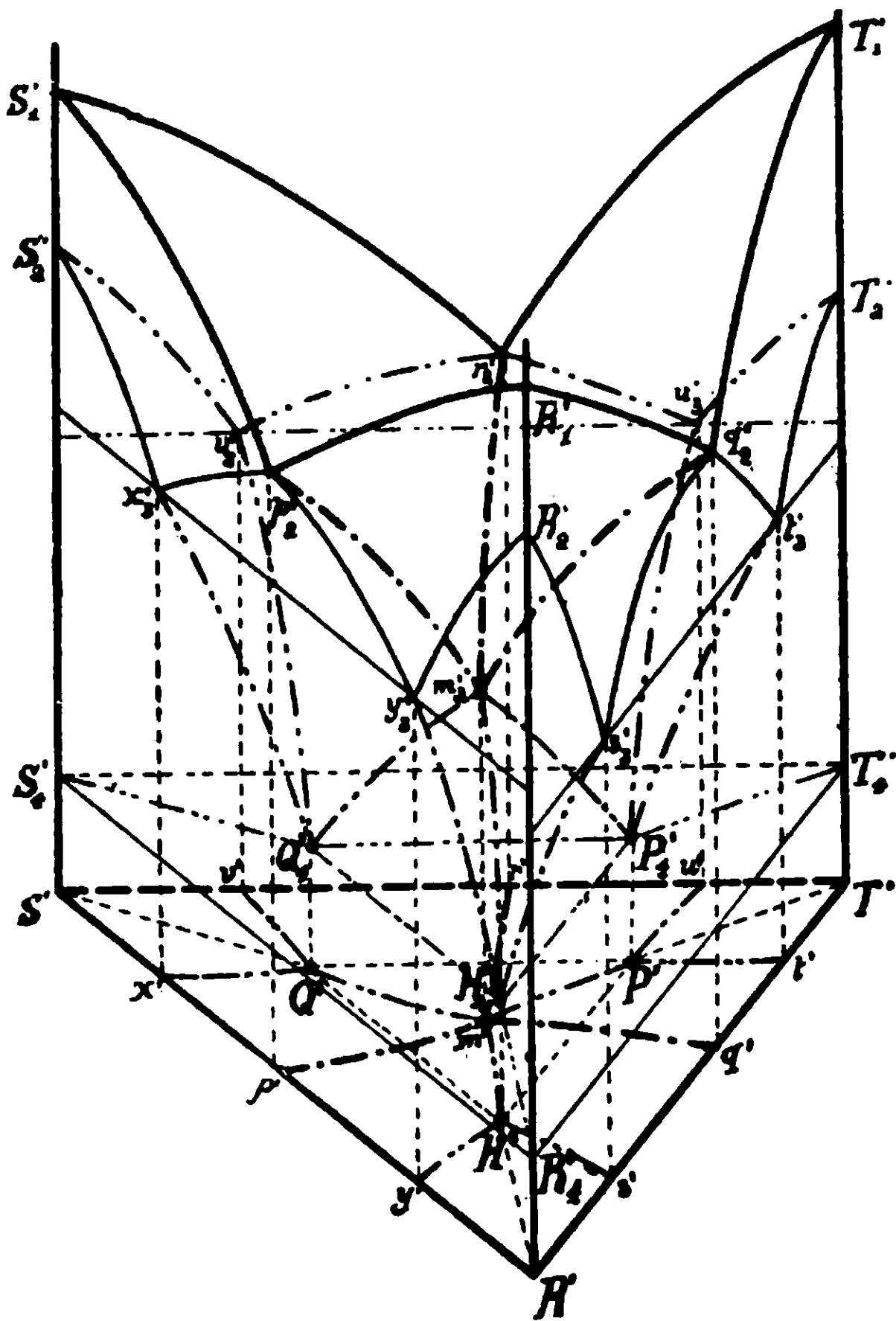



FIG. 2.

stesse lettere senza indici, le quali curve corrispondono a quelle segnate con le stesse lettere senza apice nella fig. 1.

Dopo la cristallizzazione primaria di B si può avere cristallizzazione secondaria di BA, di BC e di BD. Presentano la prima i miscugli compresi nel campo R'*s*'H'*y*', la seconda i miscugli contenuti in *p*'*y*'H'*m*', la terza i miscugli del campo *q*'*s*'H'*m*': le relative superficie di cristallizzazione sono $R'_2s'_3H'_4y'_3$, $p'_2y'_3H'_4m'_3$, $q'_2s'_3H'_4m'_3$. Le tre superficie si incontrano lungo curve $m'_3H'_4$, $y_3'H'_4$, $s'_3H'_4$. le quali hanno per proiezioni sul piano delle concentrazioni le linee segnate con le stesse lettere senza indici.

Dopo la cristallizzazione primaria di D può aversi cristallizzazione secondaria di DA, di DB, di DC, a seconda che i miscugli sono contenuti in T'*u*'P'*t*', oppure in *q*'*t*'P'*m*'. oppure infine in r'*u*'P'*m*'. Le superficie di cristallizzazione corrispondenti sono $T'_2u'_3P'_4t'_3$, $q'_2t'_3P'_4m'_3$, $r'_2u'_3P'_4m'_3$, che s'incontrano lungo le curve $m'_3P'_4$, $t'_3P'_4$, $u'_3P'_4$.

Infine, dopo la cristallizzazione primaria di C, si ha la secondaria o di CA, o di CD, o di CB, a seconda che i miscugli appartengono relativamente ai campi S'*x*'Q'*v*'. r'*v*'Q'*m*'. *p*'*x*'Q'*m*'; le superficie di cristallizzazione secondaria relative a questi campi sono $S'_2x'_3Q'_4v'_3$, $r'_2v'_3Q'_4m'_3$, $p'_2x'_3Q'_4m'_3$, che s' incontrano lungo le curve $m'_3Q'_4$, $v_3'Q'_4$, $x'_3Q'_4$. Tutte le possibili separazioni secondarie si incontrano perciò nel sistema R'S'T', e le superficie di cristallizzazione secondaria non sono superficie rigate.

Rispetto alla separazione terziaria il triangolo delle concentrazioni può considerarsi diviso nei campi R'H'P'T', T'P'Q'S', S'Q'H'R', H'P'Q', nei quali si hanno rispettivamente le separazioni terziarie di BDA, DCA, CBA, BDC. Ognuno di questi campi si suddivide a sua volta in parecchi sottocampi in ciascuno dei quali la stessa separazione terziaria si presenta dopo una secondaria diversa di una diversa coppia componenti. Così in R'H'P'T' la separazione terziaria di BDA può aversi dopo la secondaria di BA. o di BD, o di DA a seconda che si considerano i miscugli rispettivamente dei campi R'H'*s*', *s*'H'P'*t*', *t*'P'T': al primo di questi campi corrisponde una superficie di cristallizzazione terziaria elicoidale con le generatrici che discendono dalla orizzontale per s'_3 alla retta $R'_4H'_4$ poggiate alla verticale per R' ed alla curva $s'_3H'_4$; al secondo corrisponde una superficie cilindrica a generatrici orizzontali con di-

rezione R'T' discendenti dalla orizzontale $s'_3t'_3$ alla orizzontale $H'_4P'_4$ e poggiate alle curve $s'_3H'_4$ e $t'_3P'_4$; al terzo corrisponde una superficie elicoidale a generatrici discendenti dalla orizzontale per t'_3 alla retta $T'_4P'_4$ e poggiate alla verticale per T' ed alla curva $t'_3P'_4$.

Nel campo T'P'Q'S' la separazione terziaria di DCA si può avere dopo le secondarie di DA, DC, CA a seconda che i miscugli son contenuti rispettivamente in T'P'u', u'P'Q'v', v'Q'S'.

A questi nuovi campi corrispondono rispettivamente una superficie elicoidale a generatrici orizzontali, una superficie cilindrica a generatrici orizzontali aventi la direzione T'S', ed un'altra superficie elicoidale a generatrici orizzontali: queste superficie hanno rispettivamente per direttrici le curve $u'_3P'_4$, $u'_3P'_4$ e $v'_3Q'_4$, $v'_3Q'_4$.

Nel campo S'Q'H'R' la separazione terziaria di CBA può aver luogo dopo la secondaria di CA, di CB, di BA a seconda che i miscugli sono compresi rispettivamente in S'Q'x', x'Q'H'y', y'H'R'. A questi campi corrispondono superficie simili a quelle ora ricordate aventi per direttrici rispettivamente le curve $x'_3Q'_4$, $x'_3Q'_4$ e $y'_3H'_4$, $y'_3H'_4$.

Infine nel campo H'P'Q' la separazione terziaria di BDC può aversi dopo la secondaria di BD, di DC, o di CB a seconda che i miscugli fanno parte dei campi H'm'P', P'm'Q', Q'm'H'. A questi campi corrispondono superficie di cristallizzazione terziaria cilindriche a generatrici orizzontali e con direzione R'T', T'S', R'S', aventi per direttrici le curve $m'_3H'_4$ ed $m'_3P'_4$, $m'_3P'_4$ ed $m'_3Q'_4$, $m'_3Q'_4$ e $m'_3H'_4$.

La superficie di cristallizzazione quaternaria è un piano che passa per i punti H'_4, P'_4, Q'_4.

Il diagramma dei tempi di arresto della temperatura in corrispondenza della separazione dell'eutettico quaternario è un tronco di piramide a basi parallele, e la base superiore ha per proiezione sulla base inferiore — che è il triangolo delle concentrazioni — precisamente il triangolo H'P'Q'.

I punti H, P, Q (fig. 1) sono le proiezioni sul piano RST dello stesso punto O, fatte dai centri di proiezione B, D, C, in maniera che il punto O resta senz'altro individuato quando si conoscono i punti H, P e Q.

Esaminiamo ora la sezione $\beta\gamma\alpha$ (fig. 1). In essa si riscontrano

le sole curve singolari $\theta\xi$, $\theta\rho$, $\theta\pi$, le quali rappresentano le intersezioni dei coni aventi per direttrici le curve OO_3, OO_2, OO_1 e per vertice il vertice A. Il solido di cristillizzazione di questa sezione è quello rappresentato nella fig. 3, dove $\beta'_1\gamma'_1\alpha'_1$ è la superficie di cristallizzazione primaria di A, che è l'unica cristallizzazione primaria che qui si incontra.

Dopo la cristallizzazione primaria di A si può avere cristallizzazione secondaria di AB, AD, AC: le relative superficie sono $\beta'_2\xi'_3\theta'_4\pi'_3$, $\gamma_2'\rho'_3\theta'_4\xi'_3$, $\alpha'_2\pi'_3\theta'_4\rho'_3$, che s'incontrano lungo le curve $\theta'_4\xi'_3$, $\theta'_4\rho'_3$, $\theta'_4\pi'_3$. Mancano le separazioni secondarie di BD, DC e CB.

Rispetto alla separazione terziaria il triangolo base può considerarsi diviso nei tre $\beta'\theta'\gamma'$, $\gamma'\theta'\alpha'$, $\alpha'\theta'\beta'$, nei quali si ha rispettivamente separazione terziaria di ABD, ADC, ACQ. Manca la separazione terziaria di BDC.

Nel campo $\beta'\theta'\gamma'$ la separazione terziaria di ABD si può avere dopo la secondaria di AB (in $\beta'\theta'\xi'$) o di AD (in $\xi'\theta'\gamma'$); a questi

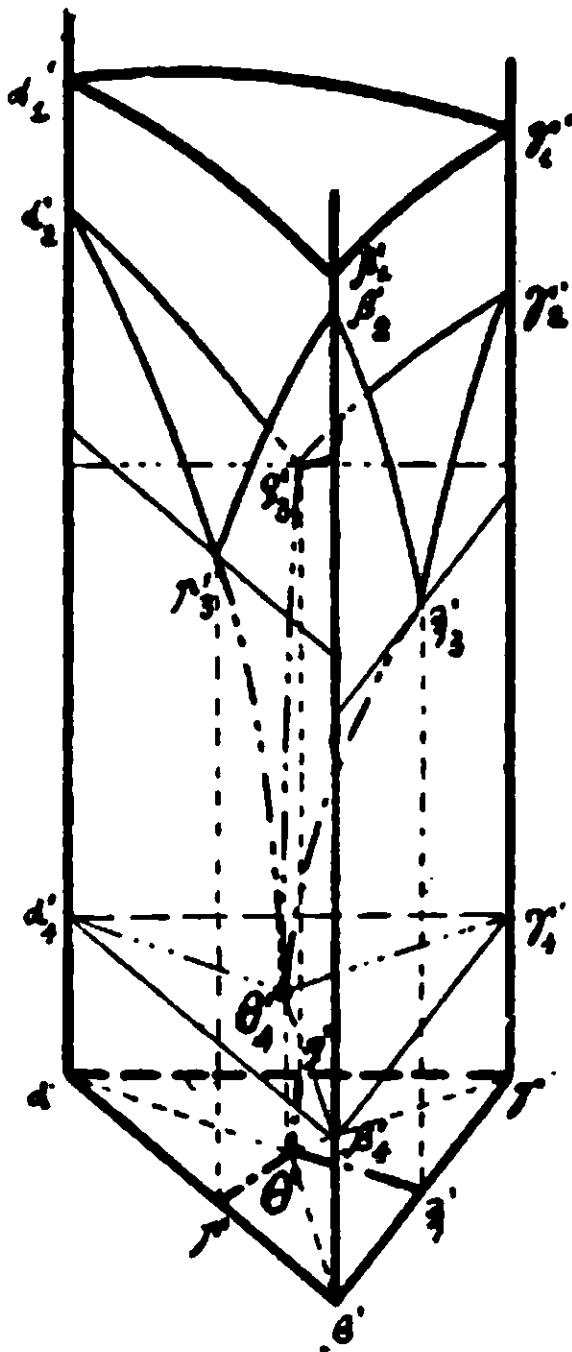



FIG. 3.

sotto-campi corrispondono due superficie elicoidali che si intersecano lungo la curva $\xi'_3\theta'_4$ ed hanno le generatrici rispettivamente poggiate sulle verticali per β e per γ. Nel campo $\gamma'\theta'\alpha'$ la separazione terziaria di ADC può aversi dopo la secondaria di AD (in $\gamma'\theta'\rho'$) o di AC (in $\rho'\theta'\alpha'$), e a ognuno di questi sotto-campi corrisponde egualmente una superficie elicoidale. Infine anche nel campo $\alpha'\theta'\beta'$ la separazione terziaria di ACB può aversi dopo la secondaria di AC (in $\alpha'\theta'\pi'$) o di AB (in $\pi'\theta'\beta'$), e a ognuno di di que-ti sotto-campi ancora una volta corrisponde una superficie elicoidale di cristallizzazione terziaria.

La superficie di cristallizzazione quaternaria è un piano che contiene il punto θ'_4 e le rette $\beta'_4\theta'_4$, $\gamma'_4\theta'_4$, $\alpha'_4\theta'_4$ in cui vanno a terminare le superficie di separazione terziaria.

Il diagramma dei tempi di fermata eutettica è in questo caso una piramide che ha per base il triangolo delle concentrazione ed ha il vertice sulla verticale per θ'.

Per mezzo delle due sezioni RST e $\beta\gamma\alpha$ si possono così conoscere il punto O, le curve OO_3, OO_2, OO_1. il numero di isoterme che si vuole sulle superficie LO_3OO_1, NO_2OO_3, MO_1OO_2, e quindi anche queste superficie. La sezione SRT concorre poi a far conoscere le superficie IO_3OO_4, GO_2OO_4, HO_1OO_4 perchè individua le curve qm, rm, pm, ed entrambe le sezioni concorrono a far conoscere le superficie isoterme di separazione primaria quando su di esse si traccino le linee isoterme di separazione primaria.

Due sezioni come quelle indicate servono adunque ad individuare trè superficie di separazione secondaria, e precisamente quelle che non tagliano la faccia del tetraedro alla quale sono stati tirati paralleli i piani individuanti le sezioni stesse. Occorrerebbero perciò almeno tre coppie di sezioni a questo modo per determinare tutte e sei le superficie di separazione secondaria. Se invece si studiano quattro sezioni ottenute a mezzo di quattro piani condotti ciascuno parallelo ad una delle quattro facce del tetraedro in maniera che il piano stesso si trovi sempre posto nello stesso modo rispetto al punto rappresentante l'eutettico quaternario ed alla faccia a cui esso piano è parallelo, è ovvio che esse bastano a descrivere tutte e sei le superficie di separazione secondaria.

Si può perciò operare a mezzo di sezioni poste come RTS, o a mezzo di sezioni come $\beta\gamma\alpha$. Se la prima specie di sezioni può essere interessante a studiarsi perchè già essa sola dà un'idea delle caratteristiche del sistema quaternario, in genere essa risulta complicata, ed il solido di cristallizzazione viene ad essere costituito da un complesso tale di superficie di cristallizzazione che lo studio ne sarà molto difficoltoso. Invece la sezione $\beta\gamma\alpha$ sarà sempre relativamente semplice, e perciò sopra sezioni di questo genere vogliamo più specialmente portare la nostra attenzione.

Se si considera il solido di cristallizzazione che ad essa si riferisce (fig. 3), si vede che — astrazion fatta dalla superficie di cristallizzazione primaria — esso si presenta identico al diagramma nello spazio di un vero sistema ternario. Perciò, se si tralascia di considerare sulle curve di raffreddamento dei miscugli i primi gomiti corrispondenti ai ritardi di raffreddamento dovuti all'inizio di separazione di un solo solido, la determinazione del diagramma nello spazio di sezioni come $\beta\gamma\alpha$ può farsi come se si trattasse di un vero sistema ternario. Tenendo poi conto anche dei primi gomiti si può descrivere pure la superficie di separazione primaria.

Se il piano $\beta\gamma\alpha$ si sposta parallelamente a se stesso nello spazio di separazione primaria di A senza mai tagliare nessuna delle superficie di separazione secondaria, le diverse figure di intersezione del piano stesso con le superficie isoterme concorrenti in A sono figure omotetiche. Perciò qualunque sia la posizione che prende il piano $\beta\gamma\alpha$ nel suo muoversi, le relative superficie di cristallizzazione secondaria, terziaria e quaternaria potranno ottenersi le une dalle altre variando le dimensioni di lunghezza e larghezza nello stesso rapporto in cui stanno i rispettivi lati corrispondenti dei diversi triangoli delle concentrazioni.

Per conoscere adunque le proprietà relative ai fenomeni di cristallizzazione secondaria, terziaria e quaternaria in un sistema quaternario sono necessarie e sufficienti quattro sezioni condotte come la $\beta\gamma\alpha$.

Non è però lo stesso dei fenomeni di cristallizzazione primaria, e per conoscere questi c'è bisogno di quel numero di sezioni che più si riterranno opportune in ogni caso per praticamente determinare superficie isoterme di separazione primaria. Difatti al muoversi della sezione $\beta\gamma\alpha$ nel modo detto, la relativa superficie di

cristallizzazione primaria varia continuamente, e nel modo che è inerente alle proprietà del sistema quaternario; se su questa superficie si tracciano le isoterme che interessa determinare, ed in corrispondenza si descrivono le isoterme stesse sul triangolo delle concentrazioni, queste isoterme debbono anche essere le intersezioni del triangolo stesso con le relative superficie isoterme di separazione primaria del sistema quaternario.

Come si vede, lo studio dei sistemi quaternari in cui non si hanno nè composti, nè cristalli misti si presenta relativamente semplice operando nella maniera da noi indicata. Se dal lato geometrico può presentare qualche difficoltà l'uso, nella rappresentazione, del tetraedro regolare, si vedrà se praticamente non sia più comodo l'adottare il tedraedro trirettangolo, per la rappresentazione nel piano del quale molto agevole si mostra l'ordinaria proiezione di Monge quando due delle sue facce si pongano parallele ai piani di rappresentazione.

Più complesso è lo studio dei sistemi quaternari quando compaiono composti binari, ternari o quaternari e conseguentemente si presenta la possibilità di altri punti invarianti, di trasformazione ed eutettici. Analogamente a quel che abbiamo già fatto per i sistemi ternari [1], potremmo qui dedurre i casi di comparsa di composti dal presentarsi di lacune di miscibilità allo stato solido; ma, pur avendo in animo di compiere in seguito una trattazione generale teorica dei sistemi quaternari, per ora torneremo sull'argomento trattando dei casi in cui compaiono composti senza partire dalla miscibilità allo stato solido, perchè la discussione che veniamo svolgendo ha soprattutto lo scopo di spianare la strada allo studio sistematico, che abbiamo iniziato [2], delle leghe quaternarie di Pb, Cd, Sn, Bi.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

[1] N. Parravano e G. Sirovich. Gazzetta Chimica Ital. 41 I, 417, 478, 569 621 (1911).

[2] Queste ricerche, già compiute, sono attualmente in corso di stampa.

(Durante la stampa).

Le leghe di arsenico e antimonio

Nota di N. PARRAVANO e P. DE CESARIS

Nell'antimonio naturale si trova spesso arsenico, e parimenti nell'arsenico naturale si trova spesso antimonio.

L'arsenico della [1] miniera Palmbaum presso Marienberg contiene l'8 % di antimonio; l'arsenico della miniera Ophir in California ne contiene il 9 % [2]. e un arsenico della Valtellina è stato trovato che ne contiene l'8,27 % [3]. D'altra parte l'allemontite di Allemont secondo Rammelsberg [4], contiene il 37,85 % di antimonio e il 62.12 % di arsenico, e corrisponde all'incirca alla formula Sb Aa_3.

Di composti dell'arsenico con l'antimonio-oltre l'allemontite naturale $SbAs_3$ - se ne trova indicato nella letteratura anche un altro Sb_2 As. Questo, secondo Descamps [5] che l'avrebbe preparato, si formerebbe fondendo assieme antimonio e arsenico negli opportuni rapporti.

I due arseniuri di cui si ammette l'esistenza conterebbero le seguenti percentuali di antimonio:

Sb As_3	Sb_2 As
34.82	76.22

Come è noto però questi dati circa presunti composti di antimonio e arsenico non hanno oggi più nessun valore. Per stabilire perciò la natura delle leghe di antimonio e di arsenico noi abbiano creduto opportuno di stabilirne il diagramma di stato e di compierne lo studio micrografico.

L'arsenico e l'antimonio che abbiamo adoperato per lo nostre esperienze erano puri e provenivano dalla fabbrica Kahlbaum.

Con questo materiale abbiamo preparato tre leghe ricche il più che possibile di arsenico fondendo assieme Sb e As finemente triturati in un crogiuolo di argilla riscaldato in forno elettrico a resistenza di nichel di nostra costruzione. Ad evitare ossidazione

[1] Gmelin - Kraut. Handbuch der Anorg. Ch. - 7te Aufl. Band III. Abt. 2 - 850 (1908)

[2] Genth - Sill. Am. J. (2) *39* 190; J. B. 1862 705.

[3] Bizzarri - Gazz. Chim. It. *15* 349 (1886).

[4] Pogg. Ann. *62* 137 (1844).

[5] C. R. *86* 1065 (1878).

la fusione veniva fatta in corrente di idrogeno. La lega più ricca di arsenico che a questo modo abbiamo ottenuto conteneva circa il 65 % di antimonio.

Le leghe con meno arsenico di quelle originali-delie quali si preparava ogni volta una discreta quantità (200-300 grm.)-le abbiamo ottenute dalle più ricche per aggiunta di antimonio.

Per determinare le curve di raffreddamento ci siamo serviti della disposizione sperimentale solita e che abbiamo descritta in lavori precedenti.

In ogni esperienza abbiamo adoperati sempre 30 gr. di lega.

Durante la fusione e il raffreddamento le leghe in genere perdono un po' di arsenico, e quindi la loro composizione varia da quella che si calcola mescolando insieme quantità date di antimonio e di lega ricca di arsenico. Perciò abbiamo dovuto stabilire con l'analisi la composizione delle leghe da noi studiate.

La separazione dell'arsenico dall'antimonio l'abbiamo fatta col metodo di Fischer modificato da Röhmer [1] . La lega finemente triturata veniva attaccata con acqua regia a bagno maria, e il liquido veniva quindi evaporato fino a quasi secchezza. Si riprendeva con acqua e si faceva cadere tutto in un pallone a collo lungo; si aggiungeva un grammo di bromuro di potassio e si scaldava iu corrente di acido cloridrico e anidride solforosa. La distillazione si prolungava per tre quarti d'ora, con che passano nel distillato circa 0,12-0,15 gr. di arsenico. Noi perciò abbiamo adoperato per l'analisi una quantità di lega in cui non era contenuto mai più di 0,12-0,15 gr. di arsenico, in maniera che con ana sola distillazione si separava tutto l'arsenico dall'antimonio.

Nel liquido del pallone a distillazione rimaneva tutto l'antimonio che abbiamo dosato come solfuro, dopo aver scacciata l'anidride solforosa. L'arsenico non l'abbiamo dosato. ma l'abbiamo stabilito per differenza perchè durante l'attacco della lega con acqua regia a bagno maria son possibili perdite di arsenico dovute alla volatilità del cloruro.

Nella tabella che segue sono riassunti i risultati delle nostre esperienze.

(1) Treadwell - Analyt. Ch. II Band 158 (1903).

Numero della lega	Composizione in percento in peso		Temperatura inizia e di solidificazione	Temperatura finale di solidificazione
	Sb	As		
1	100	—	631°	—
2	94,44	5,56	623	619°
3	89,87	10,13	617	613
4	85,11	14,89	615	612
5	83,25	16,75	612	—
6	81,79	18,21	613	—
7	81.41	18,59	613	—
8	79,40	20,60	615	—
9	73,03	26.97	623	613
10	68.63	31.37	629	615
11	65,07	34,93	633	619

Le curve di raffreddamento sono state determinate fino a 100°. Al disotto delle temperature finali di solidificazione sopra riportate esse decorrono tutte in maniera continua, per modo che è così escluso che nelle leghe già solidificate si verifichino trasformazioni accompagnate da sviluppo di calore.

Le curve sono tutte di un sol tipo, e precisamente del tipo dei miscugli da cui cristallizzano miscele isomorfe. Esse presentano infatti un unico tratto quasi orizzontale che corrisponde all'intervallo di cristallizzazione: il primo gomito dà la temperatura a cui si inizia la solidificazione, il secondo la temperatura a cui la solidificazione ha fine.

Con i dati riportati nella tabella si può costruire il diagramma di stato riprodotto nella fig. 1.

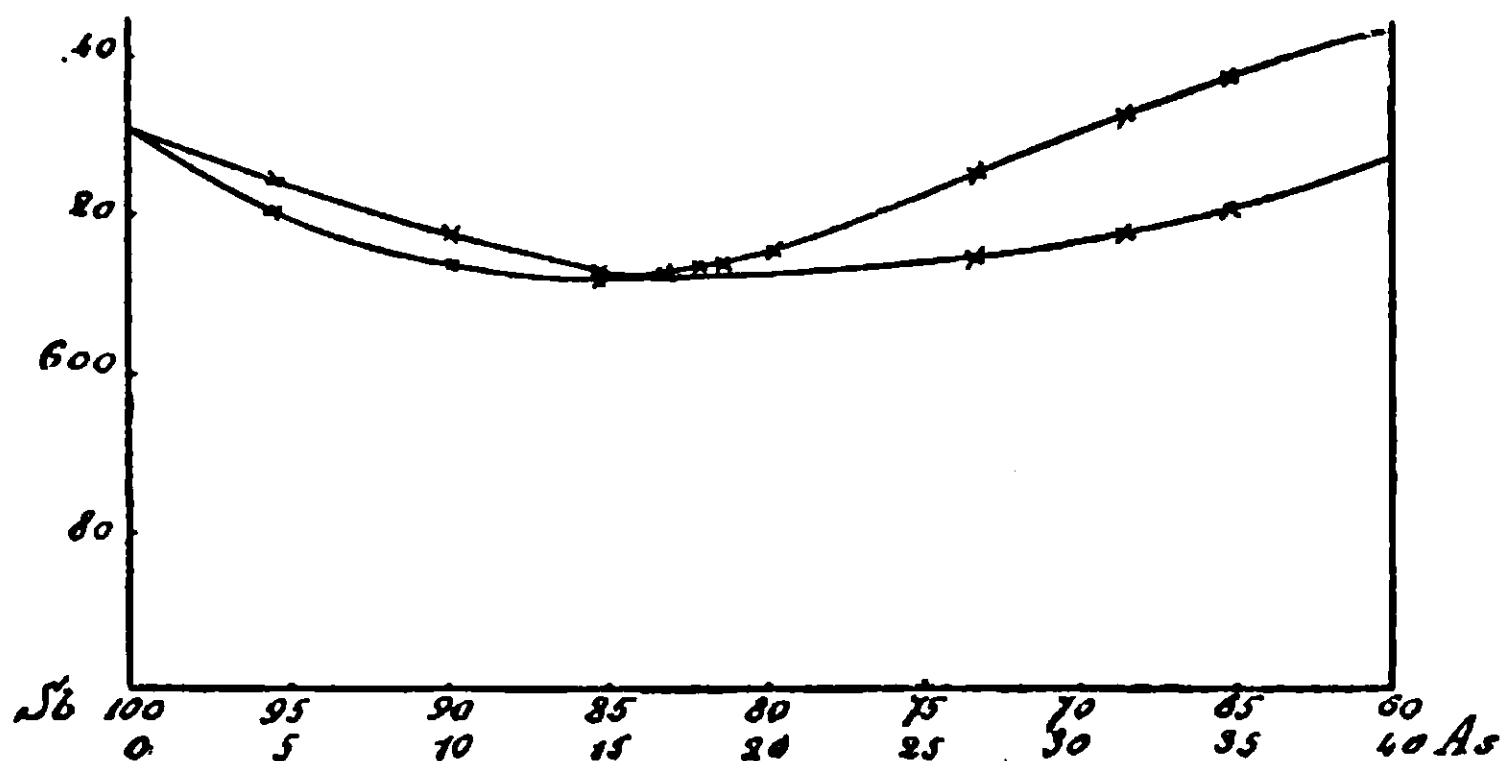



Fig. 1.

La forma del diagramma è quella dei sistemi con una serie continua di cristalli misti ed un minimo nella curva di fusione a circa l' 82.5 % di antimonio.

La curva superiore indica la temperatura a cui le leghe liquide incominciano a cristallizzare; la curva inferiore dà invece le temperature a cui le leghe finiscono di solidificare. Nel campo al di sopra della curva superiore le leghe sono tutte liquide, nel campo al di sotto della curva inferiore le leghe sono in parte liquide e in parte solide.

Il fatto spesso osservato che durante il raffreddamento non si ha equilibrio completo tra massa fusa e cristalli, e quindi sulle curve non si notano i secondi gomiti corrispondenti alla fine della solidificazione, non succede nel nostro caso. È perciò possibile ricavare dal nostro diagramma ad ogni temperatura la composizione del solido e del liquido in equilibrio.

Possiamo perciò agevolmente rappresentarci come procede la solidificazione di una lega qualunque. Partendo da una temperatura a cui il miscuglio è liquido e facendola abbassare, appena il punto che ne rappresenta la composizione viene a toccare la curva di fusione, si inizia la cristallizzazione. La composizione del primo solido che si separa e che a quella temperatura è in equilibrio con la massa liquida è data dal valore dell' ascissa corrispondente all'incontro della parallela all'ascissa stessa, condotta questa parallela per il punto rappresentativo del miscuglio solidificantesi, con la seconda curva di equilibrio. Coll'ulteriore abbassarsi della

temperatura la composizione del liquido varia spostandosi lungo la curva di fusione, mentre la composizione del solido varia spostandosi lungo la curva di solidificazione. Quando la composizione del solido raggiunge il valore della composizione del miscuglio originario, la lega è tutta solidificata.

Questo comportamento dell'arsenico e dellantimonio è d'accordo con il postulato di Mitscherlich nella forma in cui è stato enunciato da Tammann ([1]), secondo cui gli elementi di un gruppo naturale, i quali hanno analogia di comportamento, formano cristalli misti.

Nel gruppo dell'arsenico le coppie studiate sono Bi-Sb ([2]), Bi-As ([3]) e ora anche Sb–As: due di queste (Bi-Sb e Sb–As) dalle loro masse fuse separano cristalli misti.

Lo studio micrografico delle leghe ha confermato i risultati dell'analisi termica.

Riportiamo tre microfotografie (Vedi Tav. fig. 1 2, 3)che riproducono la struttura di leghe con 5.56, 20.60. e 34.93 °/₀ As.

Le leghe sono state attaccate con i fumi di acqua regia. Come si vede, la struttura è sempre la stessa: non vi è che un solo costituente, i cristalli misti, di cui l'attacco ha messo in rilievo i contorni. Le striature che si osservano sulla superficie dei cristalli sono caratteristiche di questi, e non dipendono da imperfezione dei preparati perchè son diretti in vario senso.

Queste nostre ricerche escludono perciò l'esistenza di un arseniuro di formula Sb^3 As, quale è quello che sarebbe stato preparato da Descampa. Resta però la possibilità di esistenza di un arseniuro che abbia la formola Sb As_3, sul quale il diagramma di di fusione non ci permette di nulla affermare, perchè la volatilità dell'assenico impedisce che alla pressione ordinaria si possano avere leghe più concentrate in arsenico di quelle da noi ottenute.

Roma, Istituto chimico della R. Università.

([1]) Zeit. Anorg. Ch. *53* 446 (1907).
([2]) Hüttner e Tammann - Zeit. Anorg. Ch. *44* 131 (1905); Parravano e Viviani. Gazz. Chim. It. *40* II 445 (1910).
([3]) Friedrich e Leroux-Metallurgie *5* 148 (1908).

Sintesi nel gruppo del pirrolo: Basi piridin-pirroliche.

Nota IV di BERNARDO ODDO.

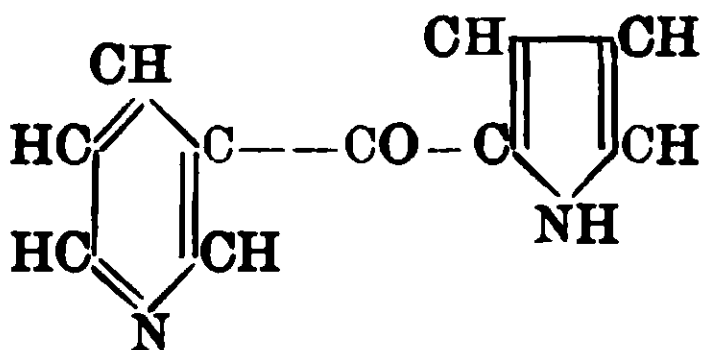
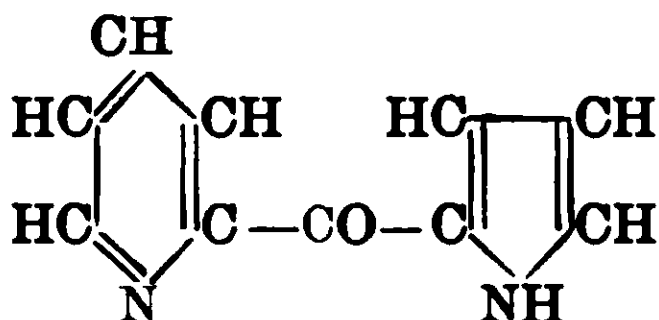
(Giunta il 26 marzo 1912)

In un lavoro precedente [1] ho accennato che era mio intendimento di studiare l'azione di altri radicali clorurati sull'ioduro di magnesio-pirrile, e di estendere inoltre l'impiego di questo nuovo magnesio derivato alla sintesi di alcaloidi e di polipeptidi pirrolici, nei quali il nucleo pirrolico si trovi come tale o idrogenato. In questa nota descrivo per ora due chetobasi isomere, che hanno molta attinenza col gruppo della nicotina.

Sono il β.piridil-α.chetopirrolo:

```
       CH              CH——CH
   HC//  \C———CO—C//    \\CH
   |      ||              NH
   HC\\  /CH
       N
```

e l'α. piridil-α.chetopirrolo:

```
       CH
   HC//  \CH     HC——CH
   |      ||     ||   ||
   HC\\  /C—CO—C     CH
       N           NH
```

che ho ottenuto rispettivamente per azione del cloruro dell'acido nicotico e dell'acido picolico sull'iodiomagnesio pirrolo. La reazione si compie con facilità, ed i prodotti separati presentano le proprietà del nucleo piridico e del nucleo pirrolico. Difatti hanno proprietà basiche: si disciolgono negli acidi minerali anche diluiti, e riprecipitano con gli alcali. Le loro soluzioni cloridriche dànno con cloruro di platino e di oro il rispettivo cloroplatinato e cloroaurato; con nitrato di argento dei precipitati, in seguito alla sostituzione del metallo con l'idrogeno legato all'azoto del nucleo pirrolico; e con ioduro di magnesio-etile sviluppano etano e forniscono dei prodotti polverulenti che sono ad un tempo prodotti di sosti-

[1] Gazz. Chim. ital. 40 II. 353; Berichte 43, 1012 (1910).

tuzione dell'idrogeno imidico del pirrolo col gruppo —MgI, e di addizione di una molecola di $MgIC_2H_5$ all'azoto terziario della piridina, in analogia a quanto ho mostrato che avviene separatamente col pirrolo e le basi piridiche [1].

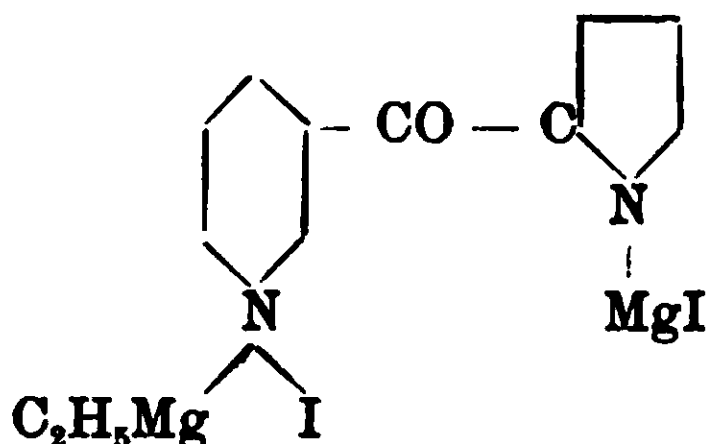
Il composto del β.piridil-α.cheto pirrolo, che è il solo che ho analizzato, presenta la seguente formola stutturale:

- CO — C

N

MgI

N

C_2H_5Mg I

Contiene una molecola d'etere di costituzione, e trattato con acqua ridà il corpo di partenza inalterato con sviluppo di etano e formazione di magnesia [2].

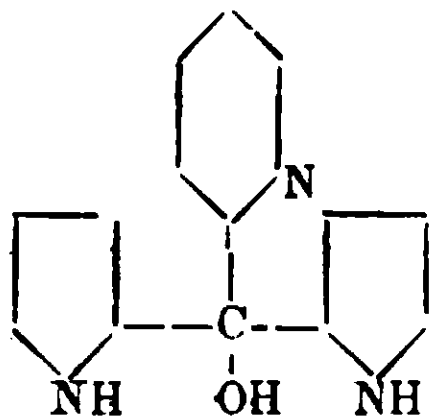
Questo comportamento mostra pure che l'attacco del radicale acido al nucleo pirrolico non è avvenuto all'azoto, e sebbene per mancanza di prodotti, perchè i cloruri acidi da cui si parte sono molto costosi, non abbia potuto estendere le ricerche alla dimostrazione del gruppo carbonilico, nulla impedisce di ritenere che per analogia a quanto ho mostrato con gli altri cloruri acidi, esso pure esista e che il radicale piridico si trovi legato al nucleo pirrolico al carbonio in posizione α.

(1) Gazz. Ch. Ital. 34, II 420 (1904); 39, I, 469 (1909)

(2) Operando con un eccesso di ioduro di magnesio-alchile anche il gruppo chetonico deve pigliar parte alla reazione con formazione di alcooli terziari. E' mio intendimento di arrivare per questa via a carbinoli del seguente tipo:

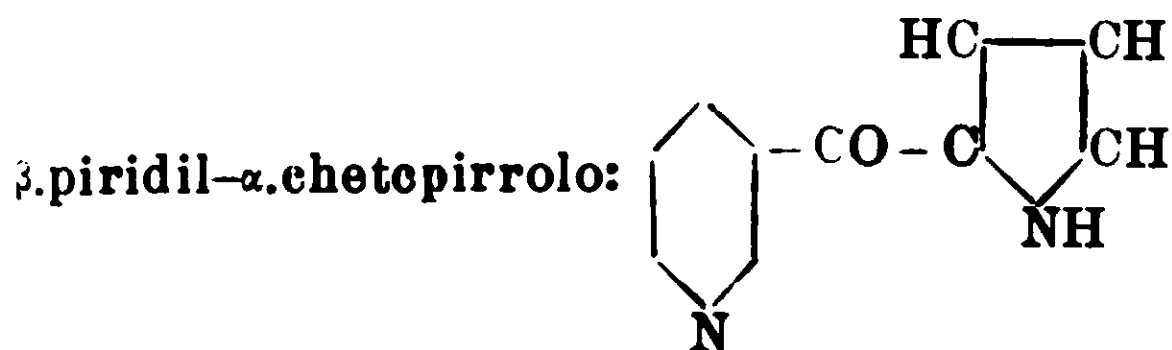
N

C

NH OH NH

impiegando come magnesio-derivato l'ioduro di magnesio-pirrile.

PARTE SPERIMENTALE.

I.

β.piridil–α.chetopirrolo: $C_5H_4N-CO-C_4H_3NH$

Il cloruro dell'acido nicotico e quello dell'acido picolico, mi vennero forniti dalla Casa Schuchardt di Goerlitz. Il primo fondeva a 246°, il secondo a 220°. L'ioduro di magnesio-pirrile l'ho preparato secondo il metodo da me descritto in altro lavoro [1]. In ogni preparazione per gr. 4 di C_2H_5I e gr. 0.5 di Mg. impiegavo gr. 1.5 di pirrolo e gr. 3,16 di cloruro dell'acido nicotico. Data la quasi insolubilità di questo prodotto nell'etere anidro, ottenuto il derivato iodomagnesiaco del pirrolo, l'ho messo, operando rapidamente, in un imbuto a rubinetto che poi ho chiuso con valvola ad acido solforico. In questo modo ho fatto cadere il $C_4H_3(MgI)NH$ sul cloruro acido sospeso in etere anidro, che avevo curato di mettere precedentemente in un palloncino asciutto sormontato da un refrigerante a ricadere e raffreddato con acqua fredda. Alle arime gocce aggiunte si forma un precipitato rosso, in seguito la tinta va diventando sempre più oscura e dopo aver messo quasi la metà del composto organo-magnesiaco, la massa dapprima polverosa diventa pastosa e nera. Dopo il riposo di una notte, ho disaggregato prima con ghiaccio, aggiungendo contemporaneamente del bicarbonato sodico fino a reazione alcalina, in seguito ho distillato l'etere e poi ho estratto con acqua bollente il residuo solido separatosi. In questo modo si ottengono delle pagliette leggere color tabacco. Rendimento del 60 % sul pirrolo impiegato. Si sciolgono facilmente in acido cloridrico e precipitano con ammoniaca in filamenti bianchi di aspetto setaceo. Per purificarli si cristallizzano dall'alcool diluito in presenza di nero animale; in questo modo si ottengono pure degli aghi bianchi con leggera tendenza al giallo a p. f. 132°.

[1] Gazz. chim. it, 39, I, 649 (1909).

Sostanza impiegata gr. 0,1389: CO_2 gr. 0,3564; H_2O gr. 0,0595
» » » 0,1306: N cc. 18,16 a 13° e 752 mm.

Calcolato per $C_{10}H_8ON$: C 69.77; H 4,65; N 16,28
Trovato %: C 69,97; H 4,75; N 16,51

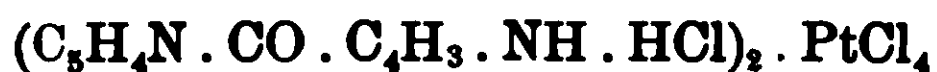
La determinazione del peso molecolare fatta crioscopicamente, usando come solvente il benzolo, diede i seguenti risultati:

Concentrazione	Abbassamento	P. M. Trovato	P. M. Calcolato
Gr. 0,80	0°,238	177	172
» 1,16	0°,356	166	

Il nuovo composto è solubile in alcool, benzolo, etere etilico e cloroformio; quasi insolubile in etere di petrolio. La soluzione cloridrica del β-piridil-α.chetopirrolo dà, come ho accennato, dei precipitati con soluzioni acquose di $AuCl_3$, $HgCl_2$ e $PtCl_4$.

Il cloroaurato è un precipitato fioccoso, giallo-arancio, che fonde intorno a 165°; con cloruro mercurico si formano dopo un po' di tempo degli aghetti con tendenza al giallo.

Cloroplatinato del β-piridil-α.chetopirrolo:

$$(C_5H_4N . CO . C_4H_3 . NH . HCl)_2 . PtCl_4$$

Il cloroplatinato si presenta in piccoli grani, colorati in giallo, solubili in acqua specialmente a caldo. Cristallizzato da questo solvente non presenta un punto di fusione, nè di decompasizione netto: vicino a 235° è decomposto senza prima fondere.

Gr. 0,2058 di sostanza diedero gr. 0,0535 di Pt.

Calcolato per $(C_{10}H_8NO . HCl)_2 . PtCl_4$: Pt 25,86
Trovato %: Pt 25,99

Picrato: $C_5H_4N . CO . C_4H_3 : NH + (C_6H_2(NO_2)_3 . OH$. — Riscaldando il β-piridil-α.chetopirrolo con una soluzione acquosa satura a freddo di 1.2.4.6 trinitrofenolo, dopo filtrazione si ottengono subito dei minuti aghi riuniti a foglie, gialli, untuosi al tatto. Sono poco solubili a freddo in acqua, facilmente solubili a caldo; in modo analogo si comportano per la solubilità con l'alcool. Cristallizzati dall'acqua bollente fondono con decomposizione a 228-230°.

Gr. 0,1086 di sostanza diedero cc. 16,60 di N a 17° e 760 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{10}H_8ON + C_6H_2(NO_2)_3 . OH$: N 17,49
Trovato %: N 17.65

Derivato argentico: $C_5H_4N.CO.C_4H_3:NAg$. — Si forma aggiungendo alla soluzione del β-piridil-α.chetopirrolo in acqua calda, del nitrato di argento e poi una goccia di ammoniaca. E' un precipitato bianco, polverulento, tendente al giallo, che purificato per ripetuti lavaggi con acqua ed asciugato nel vuoto su acido solforico, fornì all'analisi i seguenti risultati:

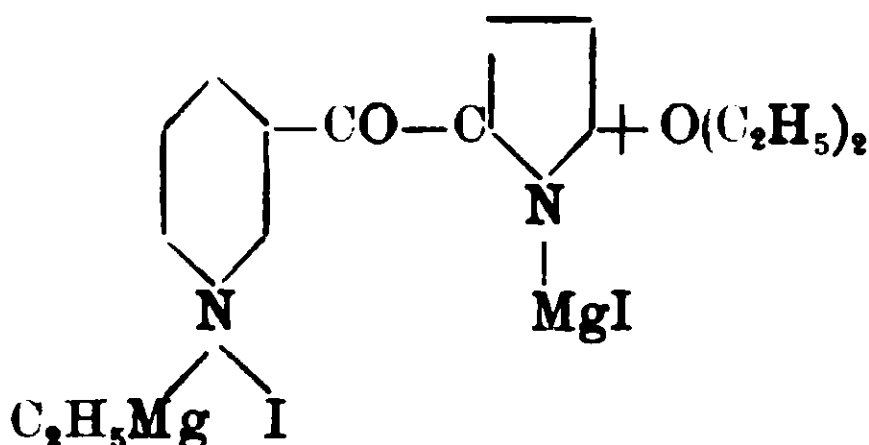
Sostanza impiegata gr. 0,1246: Ag gr. 0,0478.

Calcolato per $C_{10}H_7ON_2Ag$: Ag 38,67; Trovato %: Ag 38,36.

Ioduro di magnesio-etile e β-piridil-α.chetopirrolo:

—CO—C + $O(C_2H_5)_2$

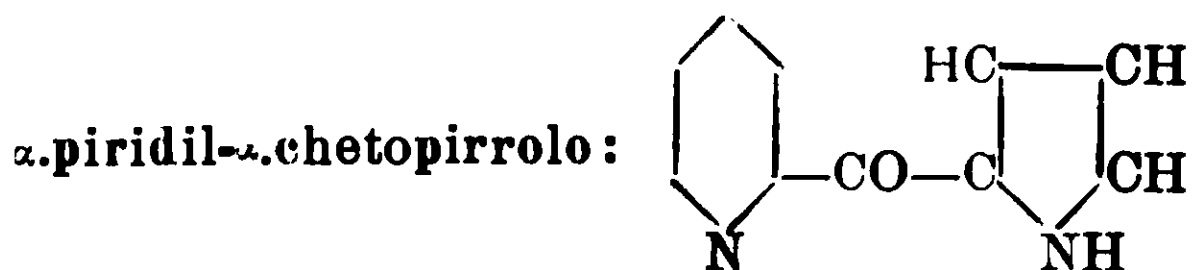
N   N

C_2H_5Mg I   MgI

Si ottiene facendo cadere sulla soluzione eterea di ioduro di magnesio-etile (gr. 1,2) una soluzione pura eterea di piridilchetopirrolo (gr. 0,5). Ogni goccia produce uno sviluppo regolare di gas che brucia (etano) e si forma nello stesso tempo una polverina bianco-giallastra. Dopo avere aggiunto tutto il chetone si riscalda a b. m. per circa mezz'ora, poi operando in fretta si decanta l'etere soprastante ancora caldo e se ne aggiunge dell'altro anidro. Si ripete questa operazione per una seconda volta ed infine si filtra sotto campana ad acido solforico; il prodotto raccolto, asciugato nel vuoto su potassa recentemente fusa e paraffina, all'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata: gr. 0,5612: $MgSO_4$ gr. 0,2438
» » » 0,2265: AgI » 0,0197
Calcolato per $C_{16}H_{22}O_2N_2Mg_2I_2$: Mg 8,43; I 44,01
Trovàto %: Mg 8,94; I 44,01

E' una sostanza facilmente alterabile all'aria, e si decompone nei prodotti che ho già ricordati. Data la sua costituzione di derivato magnesiaco, si presta come è evidente a tutta una serie di altre sintesi di alcaloidi piridico-pirrolici, che non ho potuto finora nemmeno tentare sempre a causa del caro prezzo dei prodotti.

II.

α.piridil-α.chetopirrolo: [structural formula: pyridine ring —CO—C of pyrrole ring with HC—CH, CH, NH]

La preparazione dell'α. piridil. α. chetopirrolo corrisponde del tutto a quella ora descritta del β. piridil. α. chetopirrolo. Preparato anzitutto l'ioduro di magnesio-pirrile si fa cadere a pooo a poco sul cloruro dell'acido picolico sospeso in etere anidro e raffreddato con acqua fredda. Anche in questo caso si forma alle prime aggiunte un precipitato rosso e dopo avere messo circa la metà del composto organo-magnesiaco, la massa dapprima polverosa diventa pastosa e nera. Lasciato il tutto a sè per circa 12 ore si disaggrega con ghiaccio e poi si tratta con bicarbonato sodico fino a reazione alcalina. Si elimina l' etere per distillazione e si estrae con acqua bollente il residuo: col raffreddamento si ottiene subito un torbido che non cristallizza che dopo qualche tempo, circa 10 giorni se lasciato in luogo fresco. Si formano dei lunghi aghi riuniti a ciuffo che cristallizzati dall' alcool in presenza di carbone animale si presentano colorati in giallo canarino molto chiaro. Fondono a 74°. Il rendimento è un pò inferiore alla precedente chetobase: circa il 50°/₀ sul pirrolo impiegato.

Sostanza impiegata gr. 0,2078 : CO_2 gr. 0,5306 ; H_2O gr. 0,0890.

Calcolato per $C_{10}H_8ON$: C 69,77 ; H 4,65

Trovato °/₀ . C 69,63 ; H 4,59.

Questo nuovo corpo è solubile oltre che nell'alcool, nel benzolo e nell'etere etilico, si scioglie a caldo in acqua ed è poco solubile nella ligroina e nell'etere di petrolio.

Picrato. $C_5H_4N.CO.C_4H_3:NH + (C_6H_2(NO_2)_3.OH)$. Si ottiene riscaldando una soluzione acquosa satura a freddo di acido picrico con l'α. piridil-α. chetopirrolo. Per raffreddamento si ottengono dei piccoli aghi gialli, setosi, che cristallizzati dall'acqua fondono a 85°.

Sostanza impiegata gr. 0,1760 : N cc. 27,22 a 17° e 750 mm.

Calcolato per $C_{10}H_8ON_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH$: N 17,49

Trovato °/₀ . . . . N 17,70

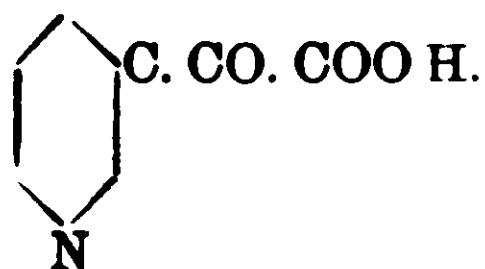
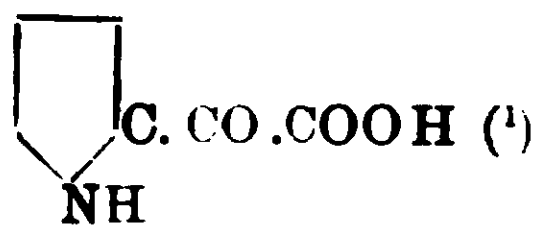
Cloroplatinato: $(C_5H_4N . CO . C_4H_3 . NH . HCl)_2 .PtCl_4$. Precipita colorato in giallo oscuro per aggiunta di cloruro di platino alla soluzione cloridrica del piridilchetopirrolo. È solubile a caldo nell'acqua. A 265° non è ancora fuso.

Gr. 0,1659 di sostanza diedero gr. 0,0435 di Pt.
Calcolato per $(C_{10}H_8ON .HCl)_2 . PtCl_4$: Pt 25,80
Trovato °/$_0$ . . . . Pt 26,22

Il *cloroaurato* si forma nelle stesse condizioni per trattamento della soluzione cloridrica con cloruro d'oro. E' pur'esso colorato in giallo-scuro.

Il *derivato argentico* si ottiene dalla soluzione in acqua bollente dell' α . piridil - α . chetopirrolo con nitrato di argento ed una goccia di ammoniaca. Si presenta come sostanza caseosa. colorata in giallo. solubile in eccesso di ammoniaca.

A completare la serie mi riprometto di preparare anche il γ .piridil - α. chetopirrolo, e dai tre composti passare per ossidazione agli acidi piridinchetocarbonici. non ancora conosciuti. del tipo

C. CO. COO H.
N

analogamente a quanto io pure ho potuto osservare con gli alchilpirrilchetoni, che per ossidazione con permanganato di potassio forniscono l'acico pirrilchetocarbonico: C. CO .COOH [1]
NH

Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università — marzo 1912,

(1) Ciamician e Dennstedt, Gazz. Chim. Ital., 13, 6455; B. Oddo, ibidem. 40, II, 353; 41, I. 248.

Sulle leghe leggiere di alluminio, zinco e rame.

Nota di M. LEVI-MALVANO e M. MARANTONIO.

(Giunta il 20 ottobre 1911)

Le leghe leggiere di alluminio, zinco e rame, sono state molte volte preconizzate per applicazioni industriali e militari. Togliamo dalla Revue de Metallurgie, luglio 1908, le seguenti parole che dànno un'idea dell'impiego che queste leghe già hanno trovato e dello sviluppo che possono ancora acquistare.

« È nota l'importanza delle leghe di alluminio e zinco. In Francia nell'industria degli automobili si impiega una lega dal 12 al 20 % di zinco. La lega al 6% di rame è una delle migliori leghe di alluminio ma si impiega poco a cagione del suo prezzo elevato e delle difficoltà di ottenere masselli sani. La più forte tenacità nelle leghe leggiere è ottenuta con l'addizione simultanea di zinco e rame; si arriva così a 30 Kg. per m/m^2. Nel 1896 l'industria degli automobili ha impiegato un migliaio di tonnellate di alluminio. Per le cartucce dei cannoni a tiro rapido si impiega talvolta sia dell'alluminio puro sia meglio dell'alluminio col 10 % di zinco ».

Noi avendo studiato gli ottoni speciali di alluminio ci siamo nella stessa occasione proposti di studiare le leghe leggiere appartenenti allo stesso sistema ternario ma ricche di alluminio.

I metodi sperimentali usati sono gli stessi che abbiamo già descritto nel nostro precedente lavoro sugli ottoni all'alluminio.

Le difficoltà incontrate furono molto minori trattandosi di leghe con punto di fusione più basso.

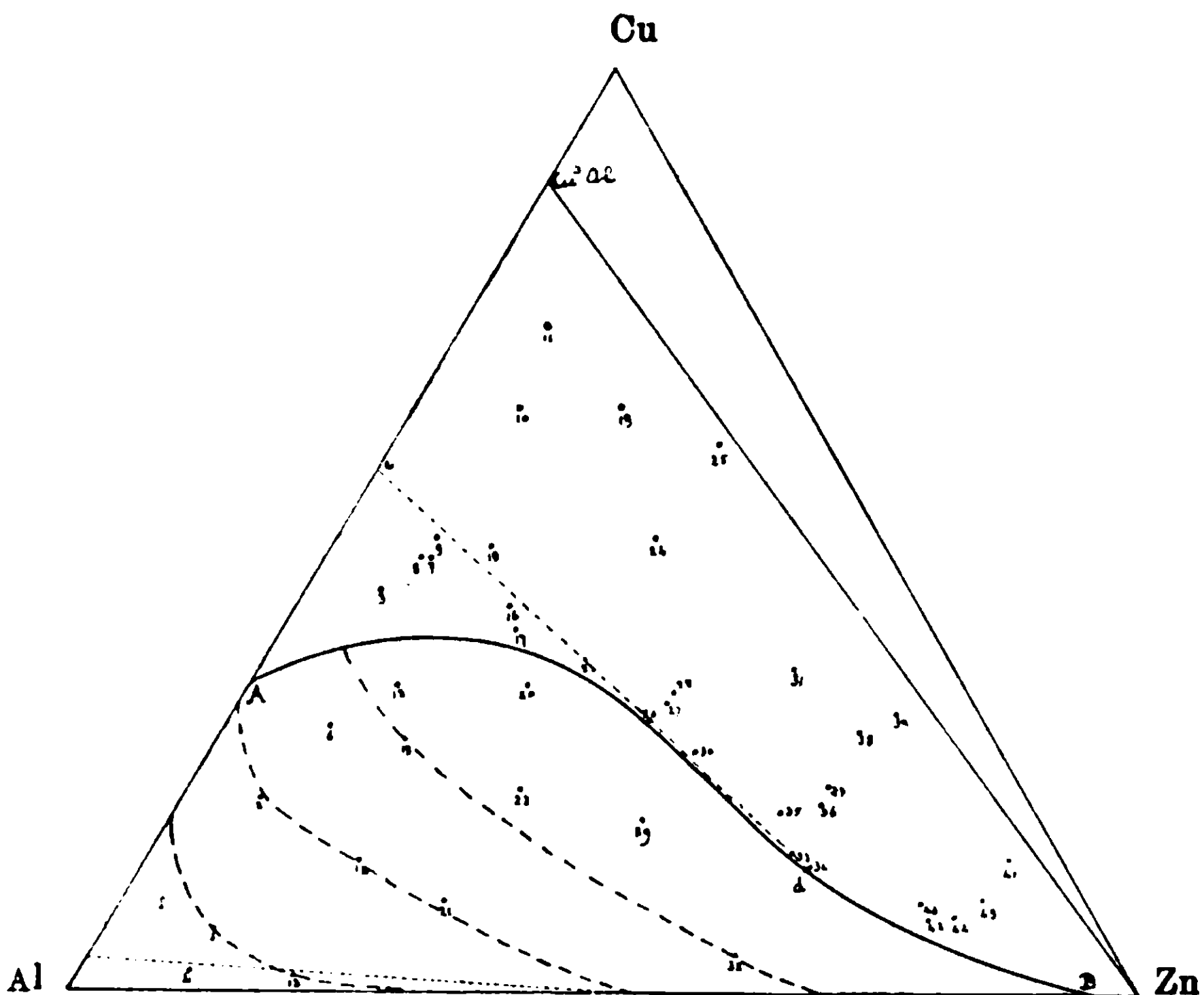
Il sistema ternario rame-zinco-alluminio, come abbiamo detto già nel nostro precedente lavoro, va diviso in due altri sistemi: uno comprende le leghe di rame, zinco e $Cu^3 Al$, l'altro comprende le leghe di alluminio, zinco e $Cu^3 Al$.

Nel diagramma triangolare della figura 1 il quale rappresenta il sistema ternario complessivo abbiamo tracciato la diagonale che unisce il vertice dello zinco a quel punto il quale sul lato rame-alluminio rappresenta il composto $Cu^3 Al$. Il triangolo rimane così diviso in due e noi in questo lavoro ci occupiamo solo di

quello dei due triangoli che ha per vertici i tre punti rappresentanti Cu^3 Al, alluminio, zinco.

Cu

Al

Zn

I tre sistemi binari da cui deriva il nostro sistema ternario sono:

I°. il sistema binario Cu^3 Al - alluminio, già studiato dal Gwier [1]. il quale presenta due punti di trasformazione e un punto eutectico

II°. Il sistema binario alluminio-zinco studiato dallo Shepherd [2] il quale possiede solo un eutectico formato da due soluzioni solide.

III°. Il sistema binario Cu^3 AI - zinco studiato da noi [3] il quale presenta tre punti di trasformazione con tre lacune di miscibilità allo stato solido e inoltre delle trasformazioni allo stato solido.

(1) Zeits. f. an. Ch. 57. p. 114. 1908.
(2) Jour. of. phys. Ch. 9. p 504. 1905.
(3) Gazz. Chm. It. B. p. 1911.

Il nostro sistema ternario rimane quindi abbastanza complicato, ma noi ne abbiamo studiato solo una piccola parte vicina al vertice dell'alluminio, estendendo le nostre ricerche nel resto del triangolo per quel tanto che serviva al nostro scopo.

I tratti principali del sistema ternario che consideriamo sono: I° una linea che rappresenta la composizione dei cristalli ternari saturi di alluminio, zinco e Cu^3-Al; questa è la curva *ab* tratteggiata nel diagramma della fig. 1.

2°. una curva eutectica che congiunge il punto eutectico del sistema binario Cu^3 Al - alluminio col punto eutectico del sistema binario alluminio-zinco. Abbiamo determinato sperimentalmente la posizione di questa curva che nel diagramma è compresa tra i due punti A e B.

3°. due curve che partendo dai due punti di trasformazione esistenti nel diagramma binario Cu^3 Al - alluminio raggiungono la linea eutectica producendo due punti invarianti. Queste due curve non le abbiamo determinate sperimentalmente e una di esse è tratteggiata nel diagramma.

Delle lacune di miscibilità allo stato solido generate nel sistema ternario da quelle esistenti nel sistema binario Cu^3 Al - zinco non ci siamo occupati affatto.

La parte del diagramma che ci interessava di più perchè comprende le leghe che trovano applicazioni industriali, è, come abbiamo detto, quella vicinissima al vertice dell'alluminio, ma noi abbiamo esteso le nostre ricerche fino oltre la linea eutectica per poter stabilire l'andamento approssimativo di questa e anche per poter determinare sommariamente la forma della superficie che rappresenta il principio della cristallizzazione. Questa nel nostro sistema è formata di due superfici che si intersecano secondo la linea eutectica AB.

Le leghe comprese nel diagramma triangolare tra il vertice dell'alluminio e la linea ab, a solidificazione completa sono costituite di cristalli misti ternari non saturi tutti eguali fra di loro mentre quelle giacenti sulla linea AB sono composte di cristalli misti ternari saturi tutti uguali tra di loro,

Le leghe comprese nel campo AB *ab* saranno formatè di due costituenti cioè cristalli misti ternari saturi ed eutectico binario, mentre quelle giacenti sulla linea eutectica AB saranno composte

di solo eutectico binario. Quindi durante la solidificazione di queste leghe si separano successivamonte due fasi solide diverse e la curva di raffreddamento mostrerà uno sviluppo di calore per ciascuna di queste fasi solide.

Non vogliamo ricercare qui quali siano le fasi solide che debbano separarsi nel resto del triangolo, a noi occorre semplicemente tener conto del fatto che lungo la curva ed deve avvenire una trasformazione di un cristallo misto in Cu-Al.

Ricerche sperimentali

I dati ricavati dalle curve di raffreddamento sono raccolti nella seguente tabella.

N.	Cu %	Zn %	Al %	Principio della cristalliz.	Separaz. di eutettico binario	Punto invariante
1	10	4	86	610°	510°	—
2	20,9	7,3	71,8	565	515	—
3	43,5	7	49,5	550	505	—
4	2,1	10,2	87,7	625	—	—
5	6,8	10	83,2	605	485	—
6	28,7	10	61,3	518	510	—
7	46,7	10	43,3	560	—	—
8	46.7	9	44,3	560	—	—
9	48.3	10	41,7	565	—	—
10	63	10	27	768	—	—
11	72.7	8	19,3	915	—	—
12	33	14	53	520	500	—
13	1,8	20	78,2	600	—	—
14	13,9	20,3	65.8	560	480	—
15	26,8	18,1	55,1	500	495	—

N.	Cu %	Zn %	Al %	Principio della cristalliz.	Separaz. di eutettico binario	Punto invariante
6	41,5	20	38,5	550	—	—
17	39,3	21,	39	540	—	—
18	43	20	37	560	505	400
19	63.3	19,4	17,3	870	—	—
20	33,1	26	40,9	500	460	—
21	10	30	60	560	460	—
22	21,8	31,3	46.9	480	—	—
23	36	30	34	540	—	400
24	49	30	21	703	—	400
25	58,9	30,9	10,2	900	—	—
26	29,3	39,4	31.3	500	—	—
27	31,1	40	28,9	—	—	400
28	32,3	40	27,7	500	430	400
29	18.5	44,3	37,2	—	460	—
30	26,2	43.8	30	480	—	400
31	35	50	15	650	—	400
32	4	60	36	510	—	400

N.	Cu %	Zn %	Al %	Principio della cristalliz.	Separaz. di eutettico binario	Punto invariante
33	15,1	59,5	25.4	—	430	400
34	12,9	62,4	24,7	—	430	400
35	19,5	56,7	23,8	—	—	400
36	20,7	60	19,3	460	—	400
37	21,7	60	18,3	475	—	400
38	28	59,7	12,3	580	—	400
39	29,7	62,3	8	580	—	400
40	9,5	74,7	15,8	400	390	—
41	19,3	75.3	5 4	570	390	—
42	7,9	76	16,1	400	380	—
43	8,6	76.3	15 1	—	380	—
44	8	78,4	13,6	390	370	—
45	10,4	80	9,6	430	370	—

Nella tabella le leghe esaminate sono raccolte in sezioni parallele al lato rame–alluminio del diagramma triangolare. e le loro composizioni sono rapresentate nel diagramma stesso per mezzo di punti. Abbiamo riunito i punti che rappresentano le leghe le quali cominciano a cristallizzare alla stessa temperatura con linee le quali sono naturalmente projezioni delle isoterme che corrono sulla superficie che indica il principio della cristallizzazione, e dànno una idea dell'andamento di questa superficie. La linea eutectica è naturalmente una linea di minimo e noi l'abbiamo tracciata ricercando in ogni sezione parallela al lato rame-alluminio

il punto minimo nella curva che rappresenta il principio della cristallizzazione. Abbiamo poi verificato la sua posizione con le osservazioni microscopiche. Le sezioni da noi esaminate sono troppo poche, e in esse i punti troppo scarsi per poterci permettere di tracciare esattamente la curva di trasformazione ed la quale dovrebbe comparire in ogni sezione sotto forma di gomito nella curva che rappresenta il principio della cristallizzione. L'abbiamo quindi tracciata con approssimazione, e nello stesso modo abbiamo segnato la posizione del punto invariante d, che si manifesta in parecchie curve di raffreddamento sotto forma di un arresto netto alla temperatura di 400°.

Le due leghe nn. 4 e 13 ricotte per una diecina di ore alla temperatura di 400° ed attaccate con soluzione di potassa caustica diluita si mostrano quasi completamente omogenee con minime quantità di un secondo costituente. Le leghe 1 e 5 sottoposte insieme con le due precedenti allo stesso trattamento termico mostrano dei grandi globi oscuri circondati da zone chiare. Questo secondo costituente diviene più abbondante nelle leghe che allontanandosi dal vertice dell'alluminio si avvicinano alla linea eutectica Il Fot. 1° (D - 160) mostra questa costituzione. Le leghe che stanno in vicinanza della linea eutectica sono quasi completamente formate dal costituente chiaro, ma non abbiamo potuto ottenerne buone fotografie perchè sono difficilmente attaccabili tanto dalla potassa che dagli acidi. Le leghe che stanno in una zona contigua alla linea eutectica ma dalla parte del Cu^3 Al mostrano tutte quante la struttura del fot. 2° (D - 160) in cui predomina un costituente bianco brillante. La struttura fine e caratteristica del fot. 2° è ricavata dalla legha n. 40.

Le leghe vicine al lato Cu^3 Al - zinco mostrano di nuovo strutture analoghe a quelle di questo sistema binario studiato nel nostro precedente lavoro; come abbiamo già detto noi non ci siamo occupati di questa parte del sistema ternario.

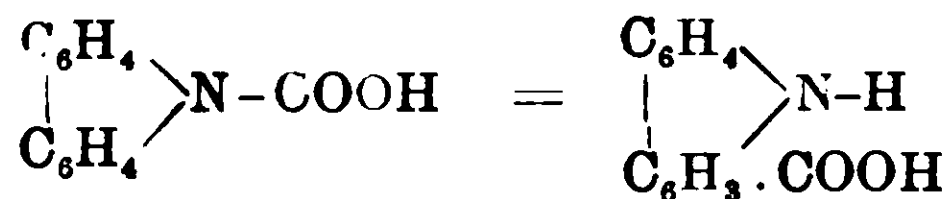
Così pure abbiamo trascurato di approfondire la causa di un arresto visibilissimo alla temperatura di 250° che si vede nelle curve di raffreddamento delle leghe comprese in una zona ben limitata vicina al vertice dello zinco, e che deve provenire da una trasformazione allo stato solido corrispondente ad una di quelle che abbiamo studiato nel sistema binario Cu^3 Al - zinco.

Roma, Istituto Chimico della R. Univessità.

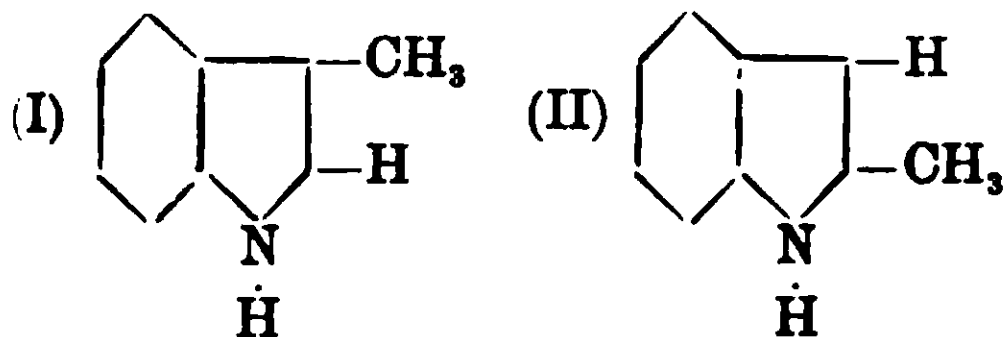
Sintesi nel gruppo dell'indolo: Acidi N- e C- metilindolcarbonici.

Nota III di BERNARDO ODDO.

Lo studio dell' ioduro di magnesio pirrile, mi ha condotto a preparare anche l'acido α.pirrolcarbonico: —COOH. NH per semplice assorbimento di anidride carbonica sulla soluzione eterea di detto derivato magnesiaco [1]. Ripetendo la stessa reazione sul composto analogo dell'indolo ho ottenuto invece l'acido N-iudolcarbonieo: NCOOH, col carbossile cioè attaccato all'azoto [2], e questo acido si forma pure facendo avvenire l'assorbimento dell'anidride carbonica a temperatura elevata, a differenza quindi oltre che del pirrolo anche del carbazolo, del quale ho dimostrato [3] come sia possibile la trasposizione del carbossile dall'azoto ad uno degli atomi di carbonio di uno dei nuclei benzenici:

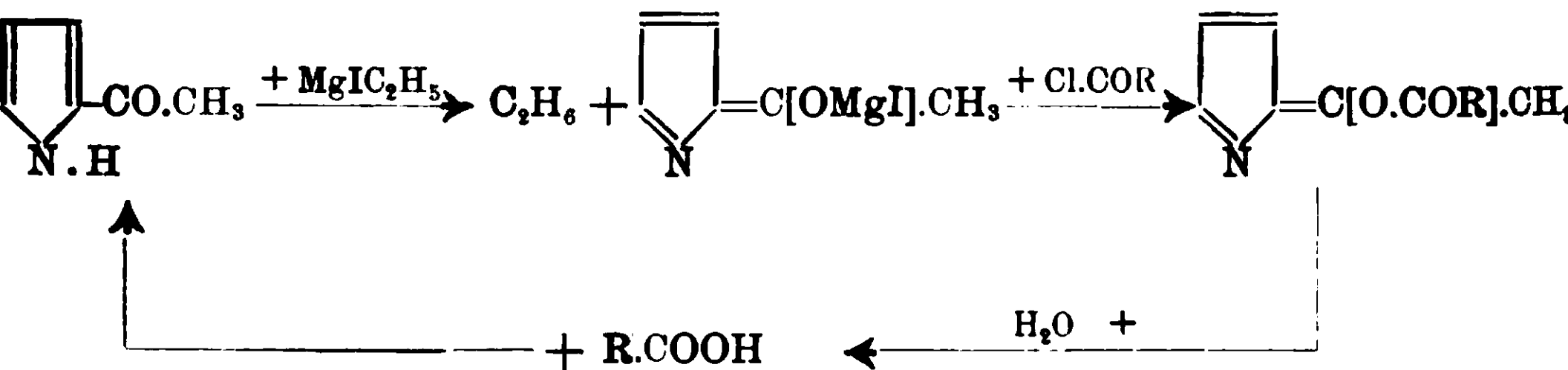
$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!>\! N-COOH \;=\; \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_3 \cdot COOH \end{matrix} \!>\! N-H$$

Questi risultati caratteristici specialmente nel comportamento dell'indolo, perchè con lo stesso ioduro di magnesio indolile sono arrivato alla sintesi diretta dei suoi omologhi [4] e dei C- acilindoli, mi hanno spiato a vedere se quanto non era avvenuto con l'indolo, fosse stato possibile con i due C- metilderivati: lo scatolo (I) ed il metilchetolo (II):

(1) Gazz. Chim. it. *39*, I, 649, (1909).
(2) Gazz. chim. it. *41*, I, 234 (1911).
(3) Gazz. chim. it. *41*, I, 255 (191)
(4) Gazz. chim. it. *41*, I, 221 (1911).

(I) [structural formula: indole with $-CH_3$ and $-H$ on the pyrrole ring, N.H] (II) [structural formula: indole with $-H$ and $-CH_3$ on the pyrrole ring, N.H]

essendo disponibili ancora in essi, in uno l'idrogeno in posizione α, e nell'altro in β.

La sintesi poi dell'acido scatolcarbonico, avrebbe contribuito a dimostrare l'influenza diversa che i varii gruppi sostituenti esercitano nelle proprietà degli idrogeni del nucleo pirrolico dell'indolo, e quello dell'acido metilchetolcarbonico mi avrebbe fornito una conferma su quanto ho trattato a proposito degli alchilpirrilchetoni (¹), che cioè l'introduzione di un secondo radicale nella molecola del pirrolo viene ostacolata dalla presenza dell'ossigeno carbonilico, per la facilità di trasformarsi in ossidrile a spese dell'idrogeno imidico vicino:

$$\text{(pirrolo)}-CO.CH_3 \text{ (N.H)} \xrightarrow{+MgIC_2H_5} C_2H_6 + \text{(pirrolo, N)}=C[OMgI].CH_3 \xrightarrow{+Cl.COR} \text{(pirrolo, N)}=C[O.COR].CH_3$$

$$\xrightarrow{H_2O\ +} \ +\ R.COOH$$

Questo supposto verificato sperimentalmente con gli alchilpirrilchetoni, mi è stato già confermato dallo studio dell'indolo, e le esperienze che descrivo ora con lo scatolo e il metilchetolo concordano pur'esse e mi hanno messo inoltre in evidenza delle analogie di comportamento fra lo scatolo e l'indolo, e fra l'α.metilindolo ed il carbazolo.

Sia l'uno che l'altro dei due metilindoli dànno il corrispondente derivato magnesiaco, ed il metilchetolo, pur avendo tutti e due le posizioni α del nucleo pirrolo occupati da gruppi che non contengono però ossigeno carbonilico, fornisce facilmente l'acido al carbonio.

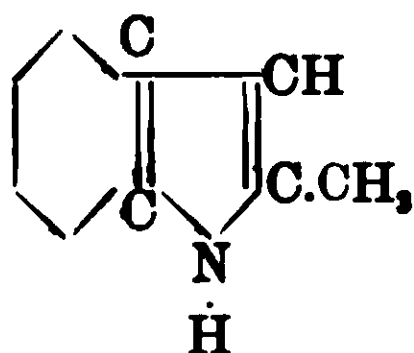
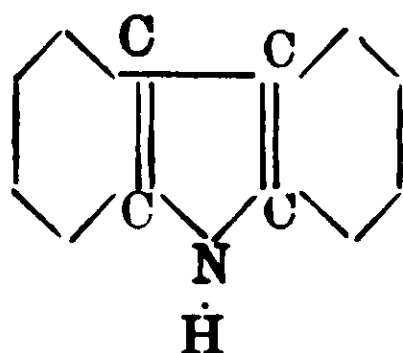
La sua formazione avviene per trasposizione del carbossile dal l'azoto al carbonio, perchè provocando l'assorbimento dell'anidride

(¹) Gazz. chim. it. *40*, II, 353 (1910), Berichte, *43*. 1012 (1910).

carbonica a temperatura ordinaria, o a quella dell'ebollizione dell'etere etilico, dà solo in piccola quantità l'acido α.metil-β.indol-carbonico: $C_6H_4 \langle C.COOH \rangle C.CH_3 ; N.H$, mentre come prodotto principale si separa un corpo che ha pure le proprietà di un acido, ma si decompone a poco a poco in metilchetolo ed anidride carbonica, essendosi formato l'acido α-metil-N.indolcarbonico: $C_6H_4 \langle CH \rangle C.CH_3 ; N.COOH$, analogamente a quanto ho trovato che avviene col carbazolo ([1]), col quale infatti l'α.metilindolo presenta la maggiore analogia di costituzione:

C — CH ; C.CH₃ ; C ; N ; H

Metilchetolo

C — C ; C ; C ; N ; H

Carbazolo

Se si fa avvenire invece l'assorbimento dell'anidride carbonica alla temperatura d'ebollizione del toluene, allora si ottiene unicamente l'acido α.metil β.indolcarbonico, con comportamento pure identico al carbazolo che fornisce l'acido al carbonio, come ho già ricordato, solo ad elevata temperatura.

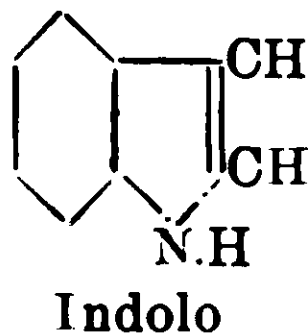
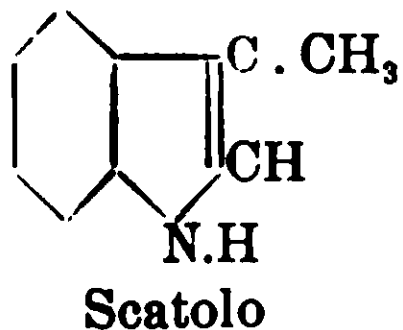
Lo scatolo, al contrario, si comporta diversamente, sia per la stabilità dell'acido all'azoto, che per la temperatura di trasformazione di questo in acido al carbonio. Il suo derivato magnesiaco, in presenza di solventi o a secco, assorbendo anidride carbonica, dà costantemente l'acido β.metil-N indolcarbonico:

$$C_6H_4 \langle C.CH_3 \rangle CH ; N.COOH ,$$

anche riscaldando fino a 200°. L'acido che così si ottiene è poi molto più stabile di quello corrispondente dell'α.metilindolo (fonde con decomposizione a 129°), e non trova riscontro che nell'acido

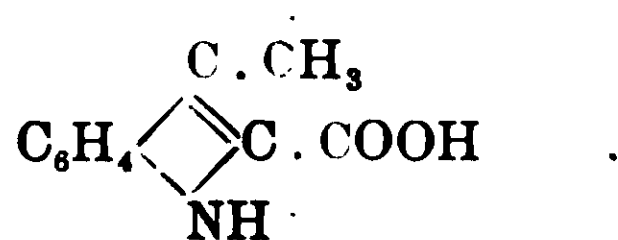
([1]) Gazz. chim. it. *41*, I, 225 (1911)

N . indolcarbonico: $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH \\ \diagdown\!\!\diagdown \\ \end{matrix}CH\rangle N . COOH$, che si decompone solo facendolo bollire con acqua, o riscaldando lentamente fino a 108°, alla quale temperatura prima fonde, comportamento questo che conduce ad ammettere l'altra coppia di maggior analogia: lo scatolo e l'indolo:

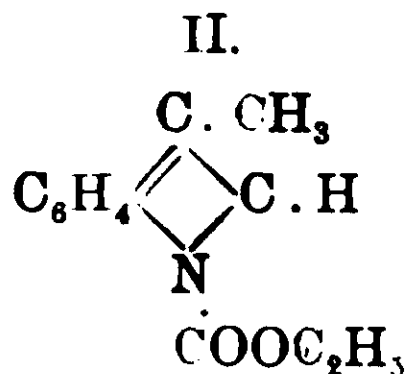
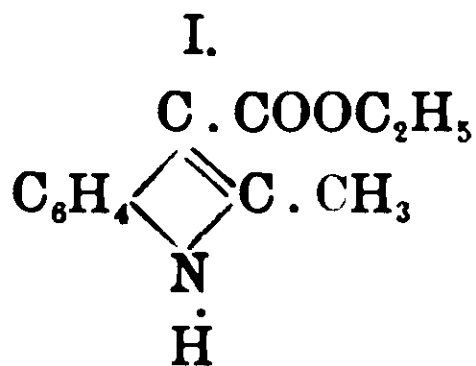
$$\begin{array}{c} C.CH_3 \\ C_6H_4\langle \quad \rangle CH \\ N.H \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH \\ C_6H_4\langle \quad \rangle CH \\ N.H \end{array}$$

Scatolo — Indolo

in opposizione alla prima costituita dal metilchetolo e dal carbazolo

Si ottiene invece l'acido β . metil α . indolcarbonico:

$$\begin{array}{c} C . CH_3 \\ C_6H_4\langle \quad \rangle C . COOH \\ NH \end{array}$$

provocando l'assorbimento dell'anidride carbonica sul composto magnesiaco dello scatolo alla temperatura di circa 310° (temperatura esterna del bagno), che, come si vede, è di molto superiore a quella richiesta per la formazione dell'acido al carbonio del metilchetolo [1].

Queste differenze intanto riguardo all'azione dell'anidride carbonica sui due magnesiaci dei C . metilindoli, facevano prevedere che dovessero ripetersi nell'azione degli esteri alchilici dell'acido clorocarbonico, con i quali si sarebbero dovuti formare sia gli esteri (I) che gli uretani (II):

$$\begin{array}{c} \text{I.} \\ C . COOC_2H_5 \\ C_6H_4\langle \quad \rangle C . CH_3 \\ N \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{II.} \\ C . CH_3 \\ C_6H_4\langle \quad \rangle C . H \\ N \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

[1] Questo nuovo risultato ottenuto ora con lo scatolo, fa sperare che anche con l'indolo, lavorando con un po' dippiù di sostanza, di quello che non ho potuto fare finora, dato il suo prezzo proibitivo, si possa riuscire allo stesso risultato, e ritornerò quanto prima su questo soggetto.

Nel fatto ho potuto notare che il derivato magnesiaco dell'α. metilindolo, alla temperatura d'ebollizione dell'etere etilico conduce unicamente e con rendimenti teorici all'ester dell'acido α. metil-β. indol-carbonico (I). quello dello scatolo nelle stesse condizioni ornisce invece solo l'uretana (II), che è poi l'ester del nuovo acido all'azoto: l'acido β. metil-N. indolcarbonico.

Abbassando però la temperatura nel primo caso, ed innalzandola nell'altro, i due prodotti inversi che si sarebbero dovuti formare non si ottengono: l'α. metilindolo anche raffreddando con ghiaccio fornisce sempre l'ester dell'acido al carbonio, per quanto con minore rendimento, perchè la reazione rimane incompleta; e o scatolo messo a reagire con l'ester etilico dell'acido clorocarbonico alla temperatura di 130-140° dà ancora l'uretana; incalzando poi nel calore fino a 240-250° la maggior parte del prodotto si decompone, con formazione di anidride carbonica, di acido β. metil-N. indolcarbonico, di uretana e di scatolo, e solo in tracce pare che si formi l'ester dell'acido al carbonio.

Anche su questa parte rimane quindi marcata la differenza di comportamento fra il metilchetolo e lo scatolo, e mi riprometto di estendere analoghe osservazioni nello studio degli ioduri alcoolici e dei cloruri acidi, studio che ho già iniziato.

PARTE SPERIMENTALE.

I.

Acido β. metil-N. indolcarbonico:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C.CH_3 \\ \quad\;\; \rangle CH \\ N.COOH \end{array}\right.$$

Per ottenere quest'acido si prepara anzitutto il derivato alogeno-magnesiaco dello scatolo. aggiungendo a poco a poco a del bromuro di magnesio-etile, una soluzione in etere anidro di scatolo, in rapporto equimolecolare. La reazione avviene anche a freddo: si ha sviluppo regolare di etano, e la formazione di un prodotto oleoso che si discioglie nell'etere, e si completa riscaldando per circa mezz'ora a ricadere a b. m. Dopo questo tempo si fa passare una lenta corrente di anidride carbonica pura e secca,

prima a freddo per circa un' ora e poi ancora per un'altra ora riscaldando a b. m. Ad operazione finita il sale magnesiaco formatosi si tratta prima con ghiaccio e poi con acido solforico diluito e freddo.

Si ottiene un abbondante precipitato bianco sporco che viene estratto ripetutamente con etere, il soluto etereo si esaurisce poi con una soluzione satura di carbonato di sodio, e la soluzione alcalina fredda infine, dopo filtrazione e nuova acidificazione con H_2SO_4 dà l'acido sotto forma di polvere bianca-sporca.

È molto poco solubile nell'acqua, si scioglie invece in alcool, acetone, etere etilico, un po' meno in benzolo, insolubile in etere di petrolio.

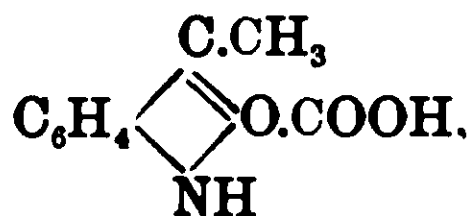
Per purificarlo conviene ridiscioglierlo in soluzione raffreddata di carbonato sodico e precipitarlo dopo filtrazione con acido solforico diluito e freddo, accompagnando l'operazione con dei lavaggi all'acqua. Il prodotto asciutto infine lo si scioglie a temperatura ordinaria in etere acetico e la soluzione si agita per qualche tempo con nero animale. Dopo filtrazione, per evaporazione spontanea del solvente si ottiene un deposito cristallino, che raccolto su filtro e lavato ripetutamente con poche gocce di etere acetico si presenta bianchissimo e fonde con rapido sviluppo di anidride carbonica a 129°. All'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,1155: CO_2 gr. 0,2896; H_2O gr. 0,0563

Calcolato per $C_{10}H_9NO_2$: C 68,56; H 5.14

Trovato %: C 68,38; H 5,41

L'acido β-metil-N. indolcarbonico, che non era ancora conosciuto, è isomero coll'acido β.metil-α. indolcarbonico:

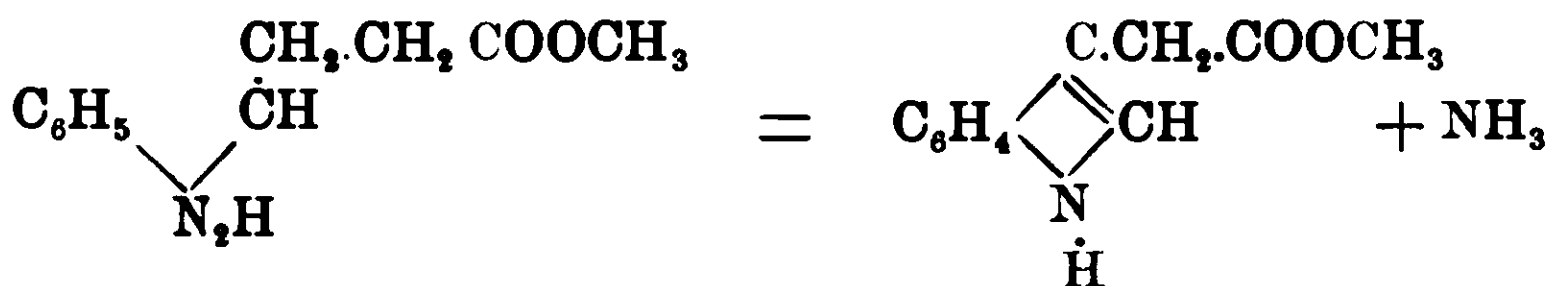
$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} C.CH_3 \\ \diamond \\ NH \end{smallmatrix}\rangle C.COOH.$$

di cui tratterò fra breve, e che è stato ottenuto per la prima volta da W. Wislicenus ed Ed. Arnold [1] dall'idrazione dell'acido propionilformico. e poi da Ciamician e Magnanini [2]. riscaldando fino

[1] Berichte. XX, 3395.

[2] Gazzetta, XVIII. 380 (1888).

a 310°. 315° un miscuglio equimolecolare di scatolo e di sodio metallico in una corrente di anidride carbonica.

Esso è pure isomero coll'acido scatolcarbonico di E. ed H. Salkowscki ([1]), che si forma dalle proteine nei processi di fermentazione naturale ed artificiale, identificato, pochi anni addietro ([2]), con l'acido che si ottiene per sottrazione di ammoniaca al fenilidrazone dell'etere metilico dell'acido β-aldeidopropionico: l'acido indol. Pr_3, acetico:

$$\begin{matrix} & CH_2.CH_2\,COOCH_3 \\ C_6H_5 & \dot{C}H \\ & \dot{N}_2H \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} C.CH_2.COOCH_3 \\ CH \\ N \\ \dot{H} \end{matrix} + NH_3$$

Analogamente all'acido sintetico di Wislicenus e Arnold, il mio acido differisce dall'acido di putrefazione perchè non dà le colorazioni con acido nitroso e con ipoclorito di calcio descritte da Salkowsky; dal primo si differenzia invece per una minore stabilità; così non solo non resiste all'ebollizione in soluzione ammoniacale, ma anche in presenza di sola acqua, ed ho notato anche in un tentativo di purificazione dal benzolo bollente in presenza di carbone animale, che è poi il processo di cristallizzazione dell'acido β.metil-α.indolcarbonico, che pure in queste condizion si scinde in anidride carbonica e scatolo.

Le seguenti reazioni invece sono quasi identiche all'acido sintetico.

Con acido solforico a freddo si scioglie colorandosi in giallo che ricorda quello dell'acido picrico; a caldo si ottiene invece un'intensa colorazione rosso porpora.

La soluzione acquosa del sale ammoniacale, ottenuta sciogliendo l'acido in ammoniaca e facendo evaporare nel vuoto su acido solforico dà:

Con *cloruro ferrico* un precipitato rosso bruno;

Con *acetato di piombo* un abbondante precipitato bianco caseoso;

([1]) Berichte, 13, 189, 2217 (1880).
([2]) A. Ellinger, Berichte, 27, 1801 (1904).

Con *solfato di rame* un precipitato verde chiaro;
Con *nitrato d'argento* un precipitato bianco;
Con *cloruro di bario* un precipitato bianco polverulento.

II.

Ester etilico dell'acido β.metil-N-indolcarbonieo (uretana):

$$C_6H_4\langle\,\text{C.}CH_3\,\rangle CH \quad ;\quad \text{N.}COOC_2H_5$$

Facendo cadere su una soluzione eterea di derivato magnesiaco dello scatolo (1 mol.) una soluzione pura eterea di ester clorocarbonico (1 mol. in piccolo eccesso) si forma un olio bruno che a poco a poco si converte in un precipitato chiaro con tendenza al giallo. Dopo il riposo di una notte, disaggregando con ghiaccio, l'estrazione con etere fornisce un liquido piuttosto denso, colorato debolmente in giallo che distil'a quasi tutto a 215° alla pressione di 11 cm. Non solidifica col miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale, appena distillato è di odore grato, etereo; dopo qualche giorno invece odora un po' di scatolo.

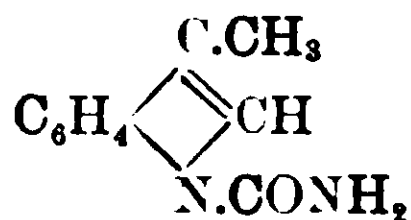
Gl'idrati alcalini aggiunti alla sua soluzione alooolica lo scompongono anche a freddo con formazione non dell'acido corrispondente ma di scatolo.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,2661: Ncc. 16,00 a 18° e 744 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{12}H_{13}O_2N$: N 6.89
Trovato °/₀ . . . . . . » 6,81

Il nuovo composto è volatile a vapor d'acqua, e a pressione ordinaria distilla, decomponendosi solo in piccola parte, a 288°, 5. Riscaldato in tubi chiusi con soluzione acquosa di ammoniaca, non si trasforma nella carbammina corrispondente:

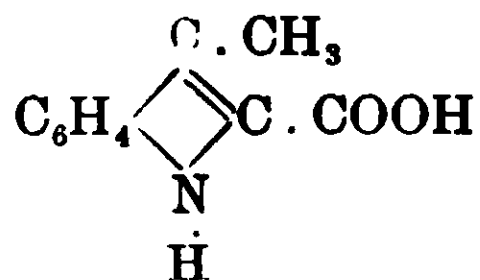
$$C_6H_4\langle\,\text{C.}CH_3\,\rangle CH \quad ;\quad \text{N.}CONH_2$$

subisce invece la stessa decomposizione che con gl' idrati alcalini in soluzione alcoolica. A 100° questa decomposizione s'inizia appena; diventa completa fra 150°-160°.

Nell'intento. come ho già ricordato, di passare dall'acido all'azoto a quello al carbonio ho eseguito delle esperienze ad elevata temperatura. In un primo tentativo, preparato il derivato magnesico dello scatolo, operando al riparo dell'umidità, ho distillato l'etere etilico che mi era servito nella preparazione e poi sul residuo oleoso ho aggiunto l'ester dell'acido clorocarbonico in piccolo eccesso. Si forma una massa bianco sporca che riscaldata a bagno di lega prima per un'ora a 110°, indi per tre ore a 130-140° (temperatura esterna del bagno), dà, dopo disaggregazione con ghiaccio ed estrazione con etere come prodotto unico lo stesso liquido della preparazione precedente, bollente a pressione ordinaria a 286-288°.

Ripetendo nell'identico modo le prime operazioni, ho riscaldato poi fra 240-250° per tre ore. Già a 200° si ha un regolare e lento sviluppo di gas, costituito quasi esclusivamente da anidride carbonica, ed il prodotto diventa spugnoso. Scomposto al solito con ghiaccio, l'estrazione con etere lascia separare un po' di liquido più denso di quello delle preparazioni precedenti, che distillato a vapor d'acqua risulta formato da un miscuglio di scatolo e di uretana. Nel pallone a distillare rimane invece un prodotto solido nerastro che trattato con alcool e riprecipitato con acqua si presenta come polvere bianco-sporca a p. f. 128°. Essa è costituita con molta probabilità dall'ester etilico dell'acido β-metil-α-indolcarbonico, il cui p. di fus. è di 134°, ed ho dovuto rinunziare a caratterizzarlo ulteriormente data la sua piccola quantità. Una discreta quantità del prodotto della reazione si riscontra nelle prime acque madri ottenute nella disgregazione con ghiaccio. Esse presentano reazione leggermente alcalina, e per acidificazione con acido solforico diminuito, dànno un precipitato che corrisponde per i suoi caratteri all'acido β-metil-N-indolcarbonico, che ho già descritto, e che si è formato in questa reazione, evidentemente in seguito a decomposizione dell'uretana, mentre esso a sua volta ha fornito con eliminazione di CO_2, lo scatolo che ho separato fra i prodotti della distillazione a vapor d'acqua.

III.

Acido β-metil-α-indolcarbonico:

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C.CH_3 \\ \diagdown \\ N \\ H \end{matrix} \rangle C.COOH$$

Il miglior modo d'operare per ottenere quest'acido è il seguente: Ottenuto il derivato alogeno-magnesiaco dello scatolo, partendo da gr. 6 di C_2H_5Br, gr. 1,1 di Mg e gr. 3,6 di β-metilindolo, si distilla anzitutto, operando sempre al riparo dell'umidità, l'etere etilico usato come solvente, e poi sul prodotto oleoso che rimane si fa passare una corrente di CO_2 pura e secca, riscaldando nello stesso tempo a b. di lega, lentamente fino a raggiungere una temperatura esterna di 315-320°. Man mano che la temperatura sale si forma una massa spugnosa giallastra che arriva ad otturare spesse volte la bocca del refrigerante, a cui è attaccata la bevuta dove si compie la reazione. In questo caso si distacca rapidamente la bevuta e con una bacchetta di vetro si riesce facilmente a polverizzare la massa. Si continua il riscaldamento per tre ore, indi si tratta con ghiaccio, si acidifica con acido solforico diluito e si estrae ripetutamente con etere. Il soluto etereo si esaurisce con soluzione satura di carbonato sodico, e da questo infine si ottiene per nuova acidificazione un precipitato giallo che è l'acido cercato.

Per purificarlo lo si scioglie in benzolo e poco etere di petrolio e lo si fa bollire per circa un'ora in presenza di carbone animale, avendo cura di ripigliare con nuovo benzolo il carbone che è servito per la decolorazione. Ripetendo per una seconda volta la cristallizzazione si ottengono dei piccoli aghi bianchi a p. di f. 164-165°, solubili completamente nei carbonati alcalini. Da gr. 3,6 di scatolo impiegato si ottengono gr. 1,8 di acido puro, rendimento che è superiore agli altri due metodi conosciuti e di cui ho fatto già cenno.

Sostanza impiegata gr. 0,1252: Ncc. 8,72 a 17°, 5 e 746 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{10}H_9O_2N$: N 8,01.

Trovato %: 7,95.

Quest'acido mentre si differenzia per la sua maggiore stabilità dall'acido β-metil-N-indolcarbonico presenta in comune la reazione con l'acido solforico: a freddo si colora in giallo ed a caldo in rosso porpora molto intenso. Reazioni identiche presenta trattando la soluzione del suo sale ammoniacale con cloruro ferrico, acetato di piombo e solfato di rame.

Sale baritico: $(C_{10}H_8O_2N)_2Ba$. — Si forma aggiungendo alla soluzione acquosa del sale di ammonio del cloruro di bario in soluzione concentrata. Col riposo si formano dei piccoli cristalli, bianchi che raccolti e lavati con poca acqua vennero seccati a 100°.

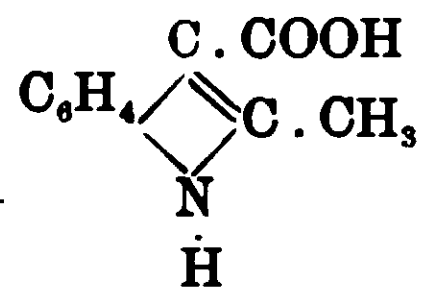
Gr. 0,1022 di sostanza diedero gr. 0,0494 di $BaSO_4$.

Calcolato per $C_{20}H_{16}O_4N_2Ba$: Ba 28,29.

Trovato %: 28,47.

IV.

Acido α-metil-β-indolcarbonico.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C.COOH\\ \\ N\\ H\end{array}\right\rangle C.CH_3$$

La preparazione di quest'acido richiama in molti punti quella dell'acido precedente, solo che essa avviene molto più facilmente perchè a più bassa temperatura e in presenza di solventi neutri, e fornisce migliori rendimenti. L'α-metilindolo reagisce analogamente allo scatolo, in rapporti equimolecolari col bromuro di magnesio-etile in soluzione eterea: si ha anche in questo caso vivo sviluppo di etano ed il derivato magnesiaco si presenta sotto forma di olio pesante abbastanza solubile nell'etere. Dopo aver aggiunto a piccole gocce ed a temperatura ambiente tutto l'α-metilindolo in soluzione eterea, è sufficiente riscaldare per circa mezz'ora a ricadere e a b. m. perchè la reazione si completi. Se si fa passare in seguito sul composto magnesiaco formatosi e rimasto disciolto in etere, una corrente di anidride carbonica pura e secca, per il periodo di tre ore, prima a freddo e poi riscaldando a b. m., essa viene assorbita e si separa un prodotto solido che è il sale magnesiaco.

Trattando questo prima con ghiaccio e poi con acido solforico diluito e freddo precipita una polvere bianco-grigiastra tendente al giallo che viene estratta dall'etere. Esaurendo la soluzione eterea con carbonato sodico in soluzione concentrata, il soluto alcalino dell'acido dapprima limpido dopo poco tempo (circa mezz'ora) dà un precipitato bianco che raccolto su filtro e lavato non è più solubile nei carbonati alcalini ed è del metilchetolo inalterato. Le acque filtrate limpide ritornano ad intorbidarsi dopo il riposo di una notte, dando del nuovo metilchetolo, finchè si arriva dopo una seconda filtrazione ad ottenere una soluzione alcalina che si mantiene limpida e per acidificazione dà un precipitato gliallastro, quasi mezzo grammo da gr. 2,6 di α-metilindolo, ed è costituito dall'acido α-metil-β-indolcarbonico. Alla temperatura quindi d'ebollizione dell'etere etilico il prodotto principale è costituito dall'acido α-metil-N-indolcarbonico, il quale però a differenza del corrispondente acido dello scatolo si decompone subito in CO_2 e metilchetolo.

Sostituendo invece all'etere etilico il toluene anidro, e facendo avvenire l'assorbimento dell'anidride carbonica alla temperatura dell'ebollizione del nuovo solvente per il tempo di tre ore, da gr. 2.6 di α metilindolo impiegato. si ottengono, seguendo lo stesso processo di estrazione descritto sopra gr. 2,2 di acido α-metil-β-indolcarbonico sotto forma di precipitato bianco sporco.

La sostituzione del toluene all'etere etilico va fatta dopo avere aggiunto il metilchetolo all'alogeno-magnesiaco, ed è consigliabile di servirsene come solvente dello stesso α-metilindolo.

Quando non si sviluppa più dell'etano, si distilla allora l'etere, al riparo dell'umidità: rimane così il toluene che tiene in soluzione il derivato alogeno-magnesiaco del metilchetolo, pronto per poter reagire con l'anidride carbonica. È evidente poi che avendo cura di impiegare poco etere per la preparazione dell'alogeno-magnesioalchile ed usando il toluene come solvente dell'α.metilindolo, non è nemmeno necessario di eliminare l'etere per distillazione, poichè esso viene dopo poco tempo completamente eliminato dalla corrente di anidride carbonica.

Per purificare l'acido α.metil-β-indolcarbonico che così ottiene, lo si discioglie prima nell'acetone e poi lo si fa bollire per un'ora in presenza di carbone animale, avendo cura anche in questo caso di aggiungere, dopo filtrazione, del nuovo acetone al carbone rac-

colto sul filtro che trattiena una discreta quantità dell'acido. Con l'evaporazione si ottengono delle tavole rombiche, la maggior parte bianche che vengono disciolte in soluzione di carbonato sodico fredda, e poi dopo filtrazione si precipita con H_2SO_4 diluito e freddo. Il precipitato purificato ancora una volta dal cloroformio si presenta cristallino bianco a p. f. 174° con decomposizione. Da gr. 2,2 di acido grezzo si arriva così a gr. 1,5 di acido purissimo, con un rendimento cioè del 57 % sul metilchetolo impiegato, senza tener conto dell'α.metilindolo che si può facilmente ricavare dai liquidi delle diverse operazioni.

All'analisi:

Gr. 0,1834 di sostanza diedero gr. 0,4600 di CO_2 e gr. 0,0890 di H_2O.

Calcolato per $C_{10}H_9NO_2$: C 68.56; H 5,14.

Trovato %: C 68,40; H 5,39.

L'acido α.metil-β-indolcarbonico dà in soluzione le seguenti reazioni: Con cloruro ferrico un precipitato bruno; con acetato di piombo in soluzione concentrata un precipitato bianco. La soluzione acquosa del sale di ammonio con nitrato d'argento forma un precipitato bianco cristallino, con solfato di rame un precipitato verde viola, e con cloruro mercurico un precipitato bianco. Con acido solforico non si ha nessuna colorazione, reazioni queste che corrispondono a quelle date dall'acido di Ciamician e Magnanini [1], preparato or sono ventiquattro anni riscaldando fra 310-315° un miscuglio equimolecolare di metilindolo e sodio metallico in una corrente di anidride carbonica. Con questo metodo da 10 gr. di metilchetolo si ottengono 3 gr. di acido grezzo, cioè il 30 %, mentre col metodo che io propongo si arriva in acido grezzo a 84,6 %.

Sale baritico: $(C_{10}H_8O_2N)_2Ba$. Si ottiene nelle identiche condizioni per preparare lo stesso sale dell'acido isomero precedentemente descritto, aggiungendo cioè del cloruro di bario in soluzione acquosa concentrata alla soluzione pure acquosa del sale ammonico dell'acido. È in piccoli cristalli, bianchi che seccati a 100° diedero all'analisi i seguenti numeri:

Sostanza impiegata gr. 0,1532: $BaSO_4$ gr. 0.0740.

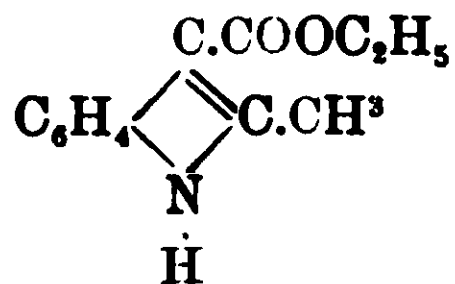
Calcolato per $C_{20}H_{16}O_4N_2Ba$: Ba 28,29.

Trovato %: Ba 28,45.

[1] Gazz. Chim. Ital. 18, pag. 59 e 380 (1888).

V.

Ester etilico dell'acido α metil-β indolcarbonico :

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C.COOC_2H_5 \\ \| \\ C.CH^3 \end{matrix} \right\rangle N H$$

Gr. 3,2 di ioduro di magnesio etile vengono messi a reagire con gr. 0,5 di magnesio in presenza di etere anidro, poi vi si aggiungono gr. 3,6 di metilchetolo ed infine raffreddando il pallone della reazione con acqua, sul derivato magnesiaco formatosi vi si fa cadere a poco a poco una soluzione eterea di gr. 2,7 di ester etilico dell'acido clorocarbonico. Si forma un olio giallo bruno che per riscaldamento a b. m. per un'ora, si trasforma in una polvere bianca. Trattando con ghiaccio vi si aggiunge anche dell'acido solforico diluito fino a reazione neutra, indi si estrae con etere. Si ottiene così per concentrazione del solvente un deposito cristallino che viene asciugato su mattone poroso. Esso è costituito dall'etere etilico dell' acido α.metil-β-indolcarbonico, ma essendo inquinata da tracce di metilchetolo presenta un p. di fus. molto più basso e non si riesce a purificarlo che difficilmente per cristallizzazione dai diversi solventi organici. Conviene invece di distillarlo a vapor d'acqua, così nelle prime porzioni passa il metilchetolo assieme a poco ester che pur esso è volatile, ma molto più stentatamente del primo. Il residuo del pallone a distillare, cristalliazato dopo questa operazione da un miscuglio di etere il petrolio e di benzolo si depositò in piccoli aghi a p. f. 135°. Rendimento dell'80 %.

All'analisi corrisponde alla formola $C_{12}H_{13}O_2N$.

Sostanza impiegata gr. 0,1995: N cc. 11,98 a 17°,8 e 743,6 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{12}H_{13}O_2N$: N 6,89.

Trovato %: N 6,80.

Questo composto è solubile in alcool, poco solubile anche a caldo in acqua; solubile in etere etilico, in benzolo, meno solubile in etere di petrolio.

Resiste all'azione degli alcali bollenti, e corrisponde al prodotto ottenuto da Nef per trattamento con acido solforico del-

l'idrazide dell'acido acetonmonocarbonico (1). Con 'acido solforico concentrato a freddo non dà nessuna colorazione, a caldo si colora in giallo.

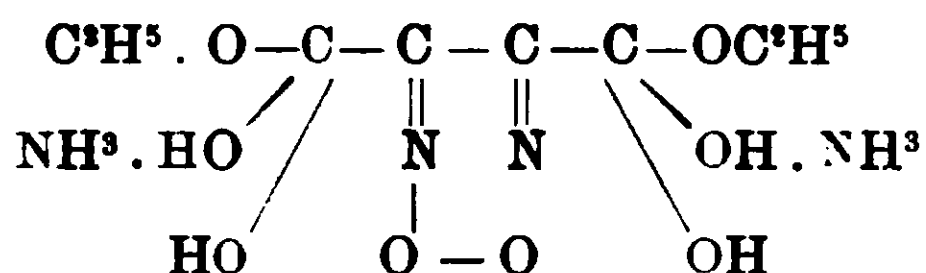
Lo stesso prodotto infine ho notato che si ottiene facendo agire l'ester etilico dell'acido clorocarbonico sul derivato magnesiaco del metilchetolo a bassa temperatura (intorno a 0°); in questo caso la reazione rimane incompleta e dopo il solito trattamento con ghiaccio si riottiene anche dell'α.metilindolo inalterato.

Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università, marzo 1912.

Per la costituzione degli acidi fulminurici.
Demolizione della diamide furoxan-dicarbonica.
Nota V di C. ULPIANI.

(Giunta il 24 agosto 1911).

Nel 1892, nel laboratorio di Hantzsch, il Pröpper (2) trattando con ammoniaca concentrata il prodotto della nitrazione dell'etere acetacetico (etere furoxan-dicarbonico) ottenne un prodotto fondente a 200-205° con un contenuto di N del 18,93 % a cui in seguito il Cramer (3) e il Beckh (4) assegnarono la formola:

```
C²H⁵ . O—C— C — C—C—OC²H⁵
          //  ||   ||  \\
 NH³ . HO/    N    N    \OH . NH³
        /     |          \
      HO      O — O       OH
```

Nel 1902 Bouveault e Bongert (5) facendo pure agire l'ammoniaca sul medesimo etere ottennero l'amide corrispondente col punto di fusione 254° e, con un contenuto di azoto del 32.5 % e negarono assolutamente ed a ragione l'esistenza del sale ammoniacale di

(1) Nef, Annalen, 226, pag. 73 (1891); Walker, America Chemical Journal, 14, pag. 578 (1892) e Berichte (Referate), 26, pag. 549 (1893).

(2) Ann. 222, 48.

(3) Ber., 25, 717.

(4) Ber. 30, 155.

(5) Bull. Soc. Chim. (III) 27, 1104.

Pröpper meravigliandosi come il Cramer e il Beckh ne avessero potuto confermare l'esistenza.

Alcuni mesi prima di Bouveault e Bongert, Ferretti ed io ([1]) avevamo preparato un composto fondente a 216° della costituzione $(CNOH)^n$ per azione dell'H^2SO^4 concentrato sulla nitro-malomanide e lo avevamo dimostrato identico per comportamento e proprietà chimico-fisiche al composto pure fondente a 216° ottenuto da Steiner per azione dell'H^2SO^4 concentrato sul fulminurato d'ammonio. In seguito Bernardini ed io ([2]) dimostrammo che un composto uguale pure fondente a 216° si ha trattando con ammoniaca acquosa concentrata i prodotti di nitrazione dell'etere aceton-dicarbonico e dell'etere acetilacetico, e finalmente nel 1905 io ([3]) assegnava a questa sostanza, ottenuta per quattro vie diverse, la formola di furoxan-carbonamide « non tanto perchè questa formola è la più semplice espressione dell'azione dell'ammoniaca su un etere, quanto perchè essa soltanto può spiegare le reazioni, che in seguito saranno descritte ».

A questo punto come prodotto dell'azione dell'ammoniaca sull'etere furoxan-dicarbonico erano dnnque descritti tre prodotti:

1° (Pröpper, Cramer, Beckh) sostanza fondente a 200-205° con contenuto d'N del 18,93 %;

2° (Bouveault e Bongert) sostanza fondente a 257° con contenuto d'N del 32,5 %;

3° (Ulpiani) sostanza fondente a 216° con contenuto d'N del 32.5 %.

In seguito il Wahl ([4]) osservava, che io nel 1905 doveva ignorare i lavori del Bouveault: a mia giustificazione io debbo qui replicare, che i lavori del Bouveault mi erano noti, ma che non potendo ammettere che una medesima sostanza desse al Bouveault il punto di fusione 257° e a me quello di 216°, tanto più che la mia sostanza poteva in un modo eccezionalmente facile purificarsi per ripetute cristallizzazioni dall'acqua, ritenni che la sostanza descritta dal Bouveault fosse diversa dalla mia.

([1]) Gazz. chim. ital., XXXII (I), pag. 205.
([2]) Gazz. chim. ital. XXXV (II), pag. I, 1905.
([3]) Rend. Soc. Chim. di Roma. Seduta 24 novembre 1905.
([4]) Bull. Soc. chim. (3a) 30, (1908).

Lo strano caso è stato finalmente spiegato dal Wieland [1], il quale da un ultimo lavoro di Wahl ha potuto rilevare come presso Bouveault i punti di fusione si facevano mettendo la sostanza direttamente sul mercurio, e che effettivamente alla furoxan-dicarbonamide spetta il punto di fusione da me assegnato, benchè saggiata col metodo del mercurio, si decomponga a 254°. A questo proposito il Wieland giustamente lamenta come per la determinazione del punto di fusione, determinazione così importante per la caratterizzazione delle sostanze organiche, debbano essere in uso metodi diversi e che dànno risultati così diversi.

In questa V nota esporrò i processi da me seguiti nella demolizione della furoxan-dicarbonamide per azione dell'ebollizione prolungata con acqua, intorno ai quali io avevo già fatto una comunicazione preliminare alla Società chimica di Roma fin dal 1906.

I. — Azione dell'ebollizione con acqua sulla diamide furoxan-dicarbonica.

I prodotti che mi è stato possibile isolare in questa reazione sono l'acido fulminurico di Liebig e due nuovi acidi, che per avere la medesima formola grezza dell'acido fulminurico $C^3H^3O^3N^3$ designerò col nome di β-e γ-acidi fulminurici: nelle ultime acque ho potuto poi isolare e in discreta quantità l'urea sotto forma di nitrato d'urea. L'acido β-fulminurico esiste fra i prodotti della reazione non come tale, ma in forma della sua amide (fulminuramide) e da questa può essere facilmente ottenuto per ebollizione con barite.

Il processo seguito per l'ottenimento e la separazione dei prodotti è stato il seguente:

100 gr. di diamide furoxan-dicarbonica vengono sospesi in circa 3 litri d'acqua in un gran pallone e mantenuti all'ebollizione per parecchi giorni fino a soluzione completa dei cristalli. Concentrando ora il liquido fino a circa $^1/_8$ del suo volume si separa dopo un paio di giorni una massa di cristalli (circa 30 gr.) costituita quasi esclusivamente dalla β-fulminuramide.

Dopo filtrazione della β-fulminuramide il liquido filtrato viene trattato con una soluzione di nitrato mercuroso preparata di fresco

[1] Ann. 367, 88.

Si ha un voluminoso precipitato che dopo accurato lavaggio viene spappolato in acqua e sottoposto con continua agitazione ad una corrente di idrogeno solforato evitando però l'eccesso di questo gas. Dopo filtrazione del solfuro il liquido è sbarazzato delle ultime traccie di idrogeno solforato mediante una corrente d'aria e poi concentrato a b. m. Cristallizza così l'acido γ-fulminurico, che si purifica per ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente. Il rendimento in prodotto puro è scarso, ossia circa 4 gr.

Il filtrato, che si ottiene dopo la separazione del voluminoso precipitato sopradescritto di γ-fulminurato di mercurio, viene sottoposto ad una corrente di idrogeno solforato, filtrato ancora, poi svaporato a b. m. e neutralizzato con ammoniaca. Concentrando ancora a b. m. cristallizza il fulminurato d'ammonio, che si può facilmente purificare facendone il sale cupro-ammonico (V. nota I) e il sale d'argento. Dal sale d'argento con idrogeno solforato si ha l'acido fulminurico di Liebig con tutte le sue proprietà. Il rendimento in fulminurato d'ammonio è di circa 12 gr.

Le acque madri, che si ottengono dopo la filtrazione del fulminurato d'ammonio, sono dense e giallognole. Se ora in esse si versa acido nitrico concentrato ed in eccesso si forma una massa cristallina, che filtrata alla pompa e ricristallizzata dall'acqua bollente si dimostrò all'analisi essere nitrato d'urea. Da essa fu ottenuta l'urea (p. fus. 132°).

Calcolato per $CO(NH^2)^2HNO^3$: C 9,7; H 4,06; N 34,1.

Trovato: C 9,9; H 4,6; N 34,6.

Il rendimento in nitrato d'urea è di circa 10 gr.

Non avendo altro da aggiungere sul fulminurato d'ammonio e sul nitrato d'urea mi occuperò in questa nota dei due nuovi prodotti da me ottenuti in questa reazione e che provvisoriamente ho chiamati (V. nota II^a) β-fulminuramide e ac. γ-fulminurico descrivendo le loro proprietà e le ricerche da me fatte per spiegarne la costituzione.

II. — β-fulminuramide.

(*Amide dell'acido imido-furazan-carbonico*).

Fra i prodotti, che si ottengono nell'azione dell'acqua bollente sulla diamide furoxan-dicarbonica, la β-fulminuramide è il maggiormente rappresentato. Per la sua grande insolubilità in acqua fredda

essa è facilmente isolabile ed è la prima a cristallizzare nella concentrazione delle acque, con cui è stata bollita la diamide. Per averla pura io ho trovato opportuno far bollire la massa grezza dei cristalli nell'acqua sufficiente a sciogliErli a 100° ed aggiungere un po' di soluzione di acetato di rame che determina la formazione di un precipitato verde, colloso, insolubile. Filtrando il liquido bollente cristallizza per raffreddamento la β-fulminuramide che può essere ottenuta bianca e pura dopo un'altra cristallizzazione dall'acqua.

Cristallizza in rettangoli allungati. Fonde a 175°.

Analizzata presenta la formola grezza $C^3N^4O^2H^4$.

Calcolato per $C^3H^4O^2N^4$: C 28,12; H 3,12; N 43,7.

Trovato: C 27,78; H 3,18; N 43,24.

Il composto $C^3H^4O^2N^4$ ha reazione neutra. Poco solubile nell'acqua è insolubile affatto nei solventi organici. La sua soluzione acquosa non precipita nè con cloruro baritico, nè con nitrato d'argento, nè con nitrato mercuroso. Con cloruro ferrico non dà alcuna reazione e lasciata anche 24 ore in contatto con la soluzione ammoniacale di rame non dà alcun precipitato. Bollito con gli alcali sviluppa ammoniaca: invece è stabilissimo di fronte agli acidi minerali e ricristallizza inalterato dall'acido cloridrico concentrato e bollente.

Essa è isomera con la fulminuramide ($C^3H^4O^2N^4$) ottenuta da Ehremberg nel suo processo di polimerizzazione dell'acido fulminico: ne differisce, perchè la fulminuramide di Ehremberg non fonde nemmeno a 315°, dà un precipitato cristallino colla soluzione ammoniacale di rame e si decompone nell'ebollizione con acqua

Acido β-fulminurico.

(acido imido-furazan-carbonico)

La β-fulminuramide bollita anche lungamente con acqua non si idrolizza ma trattata con barite (I mol. di barite per 2 mol.) svolge ammoniaca. Evaporando le acque della reazione cristallizza in grandi lamine untuose madreperlacee un sale di Bario, che può purificarsi per cristallizzazione dall'acqua bollente. La soluzione calda di questo sale di Bario precipita con nitrato mercuroso. Sottoponendo questo precipitato ben lavato e spappolato in acqua

alla corrente di idrogeno solforato e concentrando le acque dopo filtrazione del solfuro di mercurico, cristallizza l'acido β-fulminurico che si purifica cristallizzandolo dall'acqua bollente.

Analizzato corrisponde alla formula $C^3H^3O^3N^3$.

	Trovato		Calcolato per $C^3H^3O^3N^3$
C	27,49		27,90
H	2,84		2,32
N	32,06	32,18	32,55

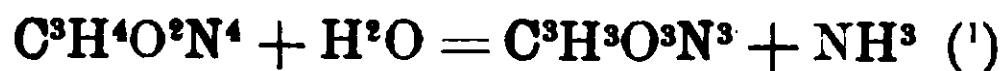
Fonde a 196°. E' pochissimo solubile nei solventi organici ma è discretamente solubile nell'acqua bollente, da cui ricristallizza per raffreddamento. Cristallizza inalterato dall'acido cloridrico concentrato e bollente.

E' un acido forte e la sua soluzione rende intensamente azzurra la carta di rosso-Congo.

Non dà colorazione con cloruro ferrico. Con nitrato argentico o con nitrato mercuroso dà precipitati quasi affatto insolubili nell'acqua anche a caldo. Colla soluzione di acetato di rame non precipita subito, ma dopo parecchie ore incominciano ad aderire alle pareti del recipiente grossi cristalli verdi e trasparenti, che sono solubili nell'acqua calda e quasi affatto nella fredda.

Il rendimento nella idrolisi della β-fulminuramide in acido β-fulminirico è quasi teorico.

Evidentemente la barite agisce idrolizzando la β-fulminuramide ossia sostituendo un amidogeno con un ossidrile secondo la reazione:

$$C^3H^4O^2N^4 + H^2O = C^3H^3O^3N^3 + NH^3$$ (1)

(1) Nella nota I (Gazz. Chim. XXXV·II) io ho affermato che questo acido presenta le medesime proprietà dell'acido β-iso-fulminurico di Scholvien. E invero l'acido β-iso-fulminurico di Scholvien, secondo la descrizione fattane da questo A. ha la medesima formula grezza $C^3H^3O^3N^3$, fonde a 196°, ha le medesime solubilità, dà coll'ammoniaca e colla barite sali cristallizzati e con le medesime caratteristiche, precipita con nitrato di Argento e con acetato di Rame, non precipita nè con acetato di Piombo nè con cloruro mercurico, non dà reazioni con cloruro ferrico, cristallizza inalterato dall'acido cloridrico concentrato, insomma ha un comportamento fisico e chimico identico al mio acido. Purtuttavia i due acidi non sono identici. Avendo avuto recentemente occasione di preparare l'acido β-iso- fulminurico di Scholvien per azione dell'acido solforico sul fulminato sodico ho potuto constatare che i due acidi cristallizzano dall'acqua bollente in modo diverso. Mentre l'acido β-iso-fulminurico cristallizza in lastre rettangolari che al microscopio appaiono giustaposte l'una

Etere β-fulminurico.

(etere etilico dell'acido imido-furazan-carbonico)

Se l'acido β-fulminurico viene sospeso in alcool assoluto e sottoposto ad una corrente di acido cloridrico secco fino a saturazione, esso si scioglie nell'alcool. Distillando nel vuoto la soluzione così ottenuta fino a piccolo volume e trattando con acqua il residuo della distillazione, precipita l'etere β-fulminurico come una massa bianca cristallina, che viene filtrata alla pompa. Dal filtrato si può estrarre con etere solforico un altro po' di prodotto.

L'etere β-fulminurico si purifica nel miglior modo cristallizzandolo dall'acqua bollente in cui prima fonde e poi si scioglie: per raffreddamento si deposita in lunghi aghi bianchi e leggieri.

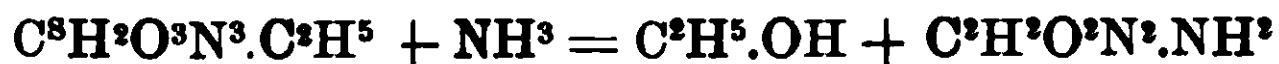
Fonde a 103° - 104°.

È poco solubile in acqua bollente, discretamente nell'alcool, solubilissimo in etere, cloroformio, benzolo.

Analizzato, corrisponde alla formula:

Calcolato per $C^3N^3H^2O^3C^2H^5$: C 38,2 H 4,4 N 26,7.
Trovato: C 37,7 H 4,6 N 27,0.

Ha reazione neutra: la sua soluzione eterea non precipita con ammoniaca alcoolica, ossia non dà un sale ammonico, ma se invece l'etere β-fulminurico si lascia stare per alcuni giorni a contatto con l'ammoniaca acquosa concentrata e poi si lascia evaporare la soluzione alla temperatura ordinaria in un cristallizzatore si ottiene una massa cristallina, che ricristallizzata dall'acqua bollente si dimostrò essere la β-fulminuramide ($C^3H^4O^2N^4$) fondente a 175°. La reazione si compie quantitativamente secondo l'equazione

$$C^3H^2O^3N^3.C^2H^5 + NH^3 = C^2H^5.OH + C^3H^2O^2N^3.NH^2$$

sull'altra in modo che le loro testate formino come una gradinata, il mio acido cristallizza in forma di chiodi, striati trasversalmente e che da una parte terminano con una grossa piramide trasparente e dall'altra parte più sottile tendono a riunirsi in gruppi di due o tre convergendo. Inoltre l'acido di Scholvien puro, non fonde a 196° come il mio acido, ma a 205°. Da ultimo mentre l'acido di Scholvien con la soluzione di acetato di rame dà una polvere bianco azzurrastra, che si forma immediatamente ed è quasi insolubile a caldo, il mio acido solo dopo molte ore incomincia a formare cristalli verdi e trasparenti, che sono solubilissimi a caldo.

Nitroso derivato dell'ac. β-fulminurico.

gr. 4 di acido β-fulminirico sono trattati con cc. 31 di soda normale, con che l'acido si scioglie nell'acqua allo stato di β-fulminurato sodico. Alla soluzione si aggiungono gr. 4 di nitrito sodico e poi, a goccia a goccia da una buretta, agitando e raffreddando con acqua corrente, cc. 30 d'H^2SO^4 al 20 %. Fin dalle prime goccie si nota colorazione gialla del liquido e sviluppo di un gas di un odore molto penetrante e che fa lacrimare: dopo l'aggiunta di circa un terzo della sopradetta quantità di acido solforico il liquido comincia ad intorbidarsi e si comincia a depositare una polvere gialla che al microscopio appare costituita da aghetti raggruppati in rosette.

La polvere gialla così ottenuta, è pochissimo solubile nell'acqua fredda, ancora meno nell'alcool, affatto insolubile in etere ed in benzolo. In acqua tiepida è però abbastanza solubile e cristallizza per raffreddamento: la soluzione acquosa tiepida precipita in giallo con nitrato argentico ed acetato di piombo.

Esplode violentemente a circa 133°.

Analizzata corrisponde alla formula di un nitroso derivato dall'acido β-fulminurico

Calcolato per $C^3H^2O^3N^3.NO + H^2O$: C 20,86 H 2,3 N 31,7

Trovato: 20,4 C 3,2 H 31,3 N

Il rendimento del nitroso derivato è scarso, specialmente se non si cura il raffreddamento del liquido durante il gocciolamento della soluzione solforica: da 4 gr. di ac. fulminurico si ottiene circa I gr. di nitroso derivato. Però se dopo la filtrazione della polvere gialla il filtrato viene estratto con etere e gli estratti eterei trattati con ammoniaca alcoolica, si ottengono oltre due gr. di un sale ammonico giallo che sciolto in poca acqua precipita con aggiunta di alcool in forma di rettangoli trasportati. Analizzato corrisponde al sale ammonico dell'acido isonitroso-ciano-acetico:

Calcolato per $C^3H^2N^2O^3.NH^3 + H^2O$: C 24,16 H 4,69 N 28,19

Trovato: C 24,27 H 4,91 N 28,32

La soluzione acquosa del suddetto sale ammonico acidificata con acido cloridrico ed estratta con etere cede all'etere un acido, che rieristiliizzato dall'etere più benzolo fonde a 103° e presenta

tutte le proprietà e il comportamento chimico dell'acido isonitroso-ciano-acetico.

Costituzione dell'acido β-fulminurico e derivati.

Da quanto si è esposto sui rapporti fra l'amide, l'acido e l'etere sopradescritti risulta che tali rapporti sono quelli che intercedono fra i gruppi

$$-CONH^2 \quad ; \quad -COOH \quad ; \quad -COOC^2H^5$$

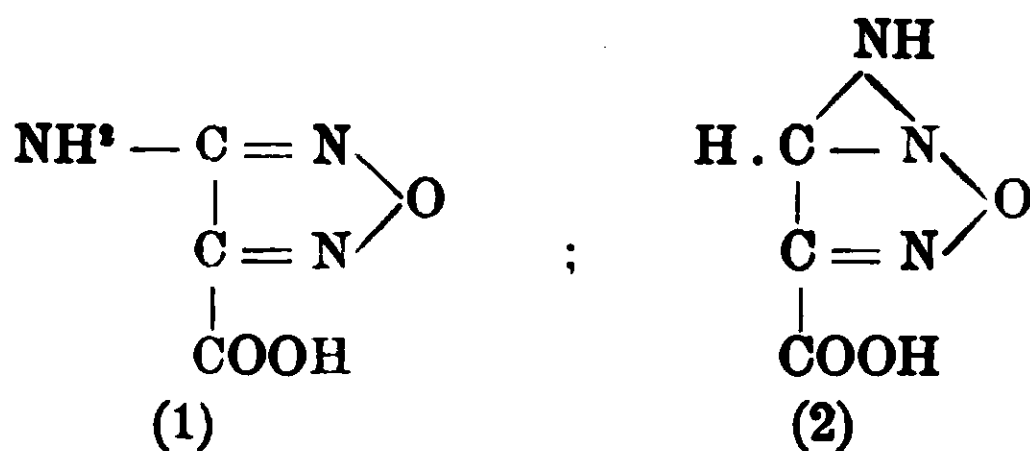
e infatti saturando la soluzione alcoolica dell'acido β-fulminurico con acido cloridrico gazoso si ottiene l'etere: trattando l'etere con ammoniaca acquosa concentrata si ha l'amide: idrolizzando l'amide con barite si ha l'acido allo stato di sale di bario. In quest'acido dunque della formola $C^3N^3H^3O^3$ un atomo di carbonio terminale è certamente sotto forma di carbossile, sicchè i tre atomi di azoto debbono essere legati ai due altri atomi di carbonio. La formazione delle rilevanti quantità d'urea da me isolate fra i prodotti di demolizione della diamide-furoxan-dicarbonica dimostrano che in questa reazione deve formarsi l'aggruppameto $=N-\overset{|}{\underset{|}{C}}-N=$ ossia che due atomi d'azoto debbono collegarsi con un atomo di carbonio. D'altra parte la formazione di acido isonitroso-ciano-acetico da me constatata nella decomposizione dell'acido β-fulminurico dimostrano la presenza in quest'acido dell'aggruppamento $\begin{matrix} =N & N=, \\ | & | \\ C & - C \end{matrix}$. sicchè riunendo insieme i tre gruppi sopraccennati si ha lo schema:

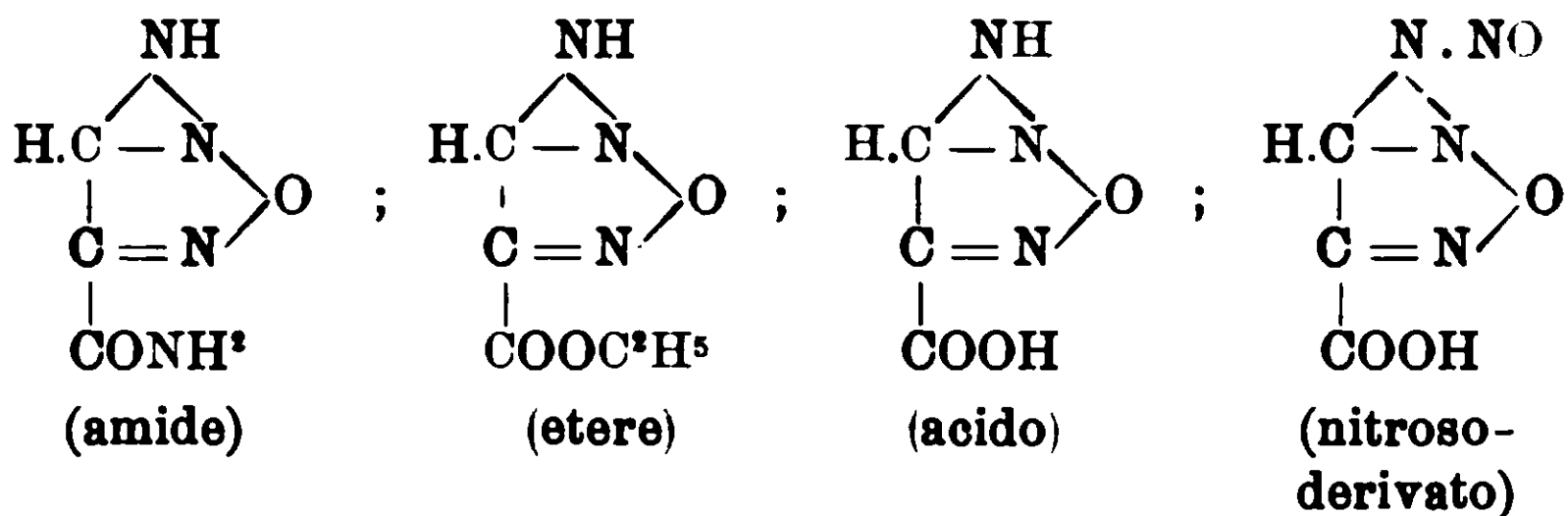
NON

CN

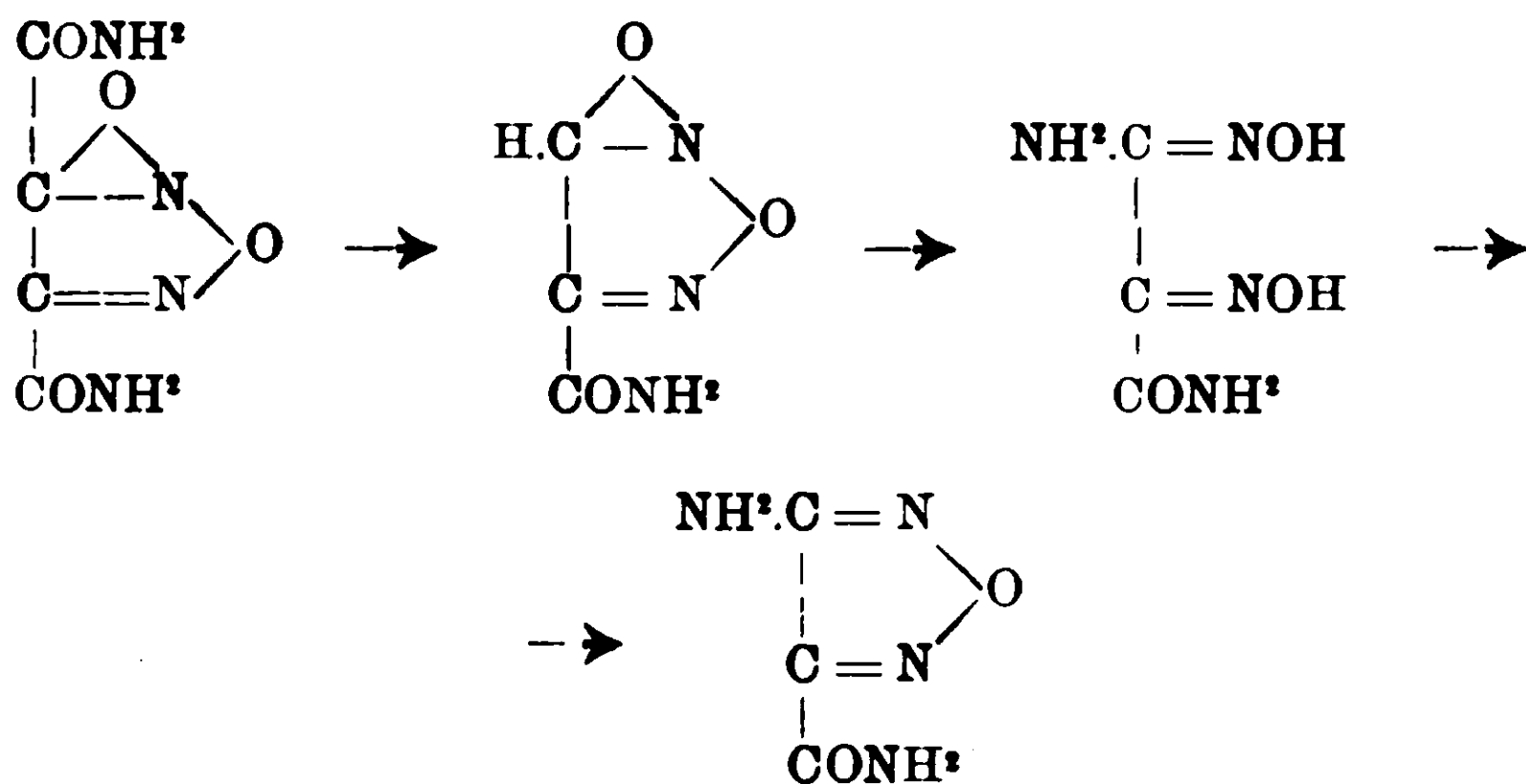
COOH

a cui aggiungendo due atomi d'H e un atomo di O per comple-pletare la formola $C^3N^3O^3H^3$ si hanno come possibili soltanto due formule:

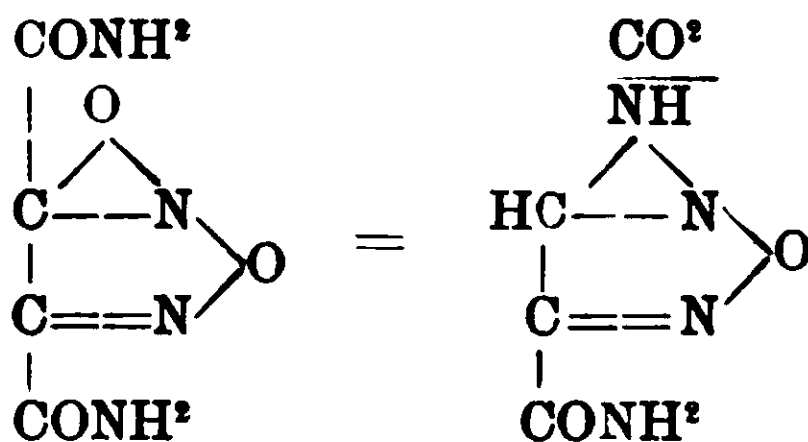
```
                                       NH
                                      /  \
NH² — C = N\                   H . C — N\
      |      >O                    |      >O
      C = N/          ;            C = N/
      |                            |
      COOH                         COOH
      (1)                          (2)
```

Il fatto poi, che l'acido β-fulminurico trattato con nitrito sodico ed acido solforico dà un nitroso derivato fa escludere la prima formola, sicchè alle sostanze da me sopradescritte debbono essere assegnate le seguenti formole:

```
     NH              NH              NH             N.NO
    /  \            /  \            /  \            /  \
H.C — N\        H.C — N\        H.C — N\        H.C — N\
 |      >O   ;   |      >O   ;   |      >O   ;   |      >O
 C = N/          C = N/          C = N/          C = N/
 |               |               |               |
CONH²           COOC²H⁵         COOH            COOH
(amide)         (etere)         (acido)         (nitroso-
                                                 derivato)
```

Il Wieland (¹) nella sua monografia dell'acido fulminurico, volendo illustrare in base a pure considerazioni teoriche il meccanismo di formazione della β-fulminuramide nella reazione da me studiata, propone invece per questa sostanza la I formola ed ammette che la reazione si effettui in questo senso:

```
CONH²
 |  O               O
 | / \             / \
 C—— N\        H.C — N               NH².C = NOH
 |     >O  →    |      >O    →         |              →
 C===N/         C = N                  C = NOH
 |              |                      |
CONH²          CONH²                  CONH²

                  NH².C = N
                   |      \
              →    |       >O
                   C = N/
                   |
                  CONH²
```

A me sembra che in seguito alla preparazione del derivato nitroso dell'acido β-fulminurico debba ammettersi per questo acido la formola di acido imido-furazan-carbonico e che il meccanismo di formazione della β-fulminuramide vada piuttosto spiegato con la seguente reazione

(¹) Die Knallsäure Stuttgart. Enke. 1909.

$$
\begin{array}{l}
CONH^2 \\
\mid \quad O \\
C - - N \\
\mid \qquad \rangle O \\
C = = N \\
\mid \\
CONH^2
\end{array}
\quad = \quad
\begin{array}{l}
CO^2 \\
\overline{NH} \\
HC - - N \\
\mid \qquad \rangle O \\
C = = N \\
\mid \\
CONH^2
\end{array}
$$

III. Acido γ-fulminurico.

(Acido α-amido-β-nitro-isoxazol).

L'acido γ-fulminurico. allo stato paro, si presenta sotto forma di colonne cristalline terminate a lancia. È molto poco solubile in acqua fredda, discretamente nell'acqua bollente. E' pure poco solubile nell'alcool, pochissimo nell'etere, insolubile in cloroformio e benzolo. Fonde a 247°.

La sua soluzione acquosa non precipita con acetato di Rame, nè dà alcuna colorazione con percloruro di ferro. Non precipita con cloruro mercurico ma con nitrato mercuroso dà un precipitato insolubile. Con nitrato di argento dà un precipitato un po' solubile nell'acqua calda, da cui cristallizza.

E' un acido estremamente debole, che non dà sali con l'ammoniaca: infatti se la soluzione acquosa dell'acido γ-fulminurico si tratta con ammoniaca e si evapora a b. m. l'eccesso dell'ammoniaca. cristallizza dalla soluzione l'acido γ-fulminurico inalterato.

Con alcool e HCl non dà l'etere.

Con nitrito sodico ed acido solforico non dà il nitroso derivato.

Analizzato presenta la formola grezza $C^3N^3O^3H^3$ degli altri acidi fulminurici.

Calcolato per $C^3N^3O^3H^3$: C % 27,90; H % 2,32; N % 32,55.

Trovato: C % 27,65; H % 2,45; N % 31,78.

Il suo sale d'argento, ricristallizzato dall'acqua bollente corrisponde alla formola di un sale monoargentico.

Calcolato per $C^3N^3O^3H^2Ag$: N % 17,8; Ag % 41,9.

Trovato: N % 18,09; Ag % 42,7.

Acido γ-disamido-fulminurico.

(Acido α-ossi-β-nitro-isoxazol).

Interessante è il comportamento dell' acido γ-fulmiuurico colla barite.

Mentre nell'acido fulminurico di Liebig e nell'acido β-fulminurico l'ebollizione con la barite non dà luogo a sviluppo di ammoniaca, basta far bollire l'acido γ-fulminurioo colla barite, perchè il $^1/_3$ del suo Azoto si svolga sotto forma di ammoniaca. Cessato questo sviluppo dalla soluzione bollente cristallizza un sale di Bario per raffreddamento in magnifici prismi trasparenti, ohe ricristallizzati dall'acqua bollente in cui sono poco solubili anche a caldo hanno dato i seguenti risultati analitici:

Calcolato per $C^3N^2O^4Ba+3H^2O$		Trovati I	Trovati II
C %	11.28	11.14	11.04
H "	1,89	2,17	1.73
N "	8,77	8.57	8,60
Ba "	42,94	42,87	42.92

Se si sospende in acqua il sale di Bario precedentemente descritto e si aggiunge acido cloridrico, i cristalli entrano in soluzione. Estraendo ripetutamente con etere tale soluzione e svaporando l'etere cristallizza l'acido γ-disamido-fulminurico.

L'acido è solubilissimo nell'acqua anche a freddo, molto solubile nell'alcool, poco nell'etere, da cui è conveniente ricristallizzarlo, pochissimo nel cloroformio, affatto nel benzolo.

Esso non precipita con acetato di Rame e dà solo una colorazione gialla con percloruro di ferro. Non precipita nè con cloruro di Bario nè con cloruro mercurico. Precipita con nitrato mercuroso e con acetato di Piombo dà un precipitato bianco, cristallino, pesante.

Trattato con alcool e HCl non dà l'etere corrispondente.

Fonde a 125° con decomposizione.

Calcolato per $C^3N^3O^4H^2+H^2O$: C % 24,32; H % 2,70; N % 19,59.

Trovato: C % 23,91; H % 3,16; N % 19.60.

Titolato con la soda in presenza di fenolftaleina ha il comportamento di un acido monobasico.

Se invece la soluzione eterea dell'acido γ-disamido-fulminurico è trattata con ammoniaca alcoolica precipita un sale diammonico che ricristallizzato dall'alcool diluito, si presenta in bellissimi aghi, che all'analisi hanno dato i seguenti numeri:

Calcolati per $C^3N^4O^4H^8$: C% 21,95; H % 4,8; N % 34,14.

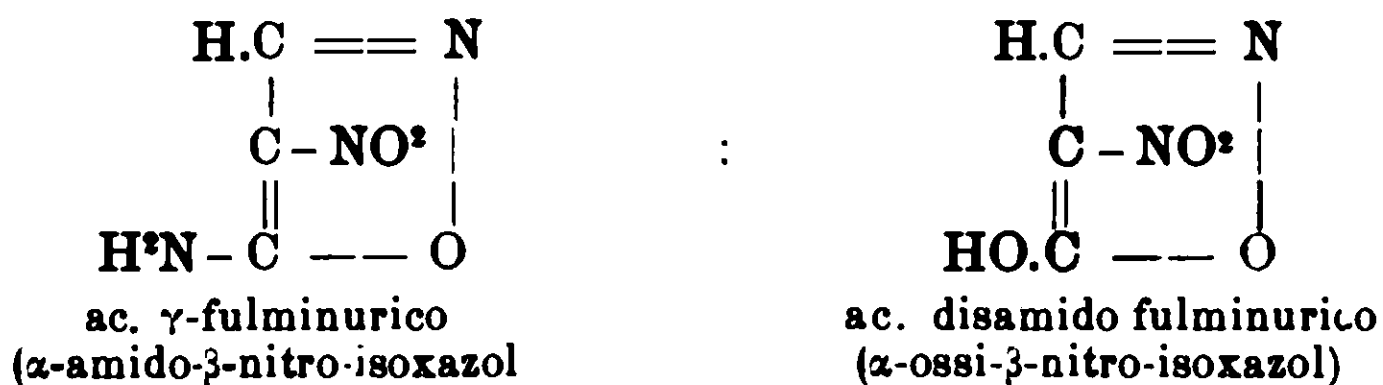
Trovati: C% 21,43; H % 5,04: N % 34.26.

Costituzione dell'acido γ-fulminurico.

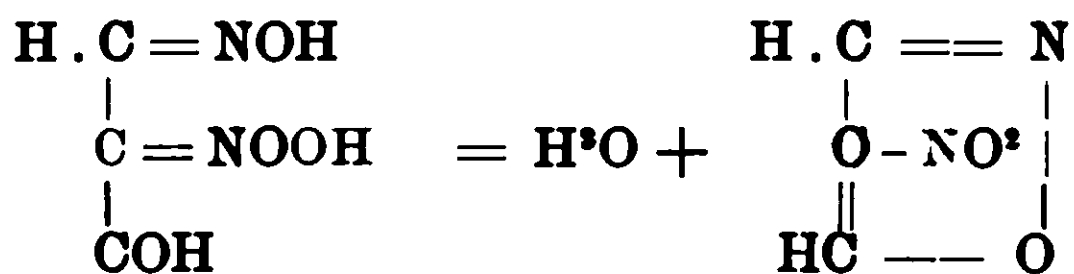
Il rapporto fra l'acido γ-fulminurico (p. fus. 247°) ed il suo corrispondente acido disamidato (p. fus. 125°) è dato dalla equazione: $C^3H^3O^3N^3 + H^2O = C^3H^2O^4N^2 + NH^3$ dalla quale risulta, che, nella idrolisi con barite, un'amidogene dell'acido γ-fulminurico è sostituito nel suo acido disamidato da un ossidrile. Però tale rapporto non è quello che passa fra un amide e un acido carbossilico, perchè l'acido γ-disamido fulminurico trattato con alcool assoluto ed acido cloridrico secco non dà l'etere corrispondente.

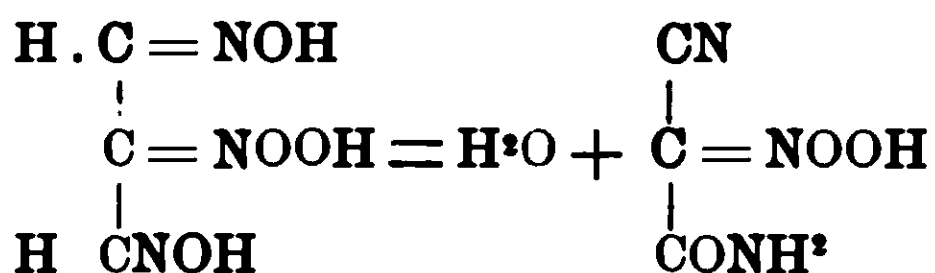
La costituzione più probabile per queste due sostanze e che solo può spiegare il loro comportamento chimico è la seguente:

```
      H.C == N                      H.C == N
        |    |                        |    |
        C-NO²|           :            C-NO²|
        ||   |                        ||   |
  H²N - C -- O                    HO.C -- O
```

ac. γ-fulminurico (α-amido-β-nitro-isoxazol : ac. disamido fulminurico (α-ossi-β-nitro-isoxazol)

Essa soltanto può spiegare come l'acido γ-fulminurico non dia eteri e non dia un sale ammonico.

Un appoggio a tale costituzione è dato dal comportamento delle ossime dell'aldeide nitro-malonica studiato da Hill e Torrey ([1]) e da Hill ed Hale ([2]). Secondo questi A. la monossima dell'aldeide nitro-malonica si trasforma per eliminazione di acqua in β-nitro-isoxazol.

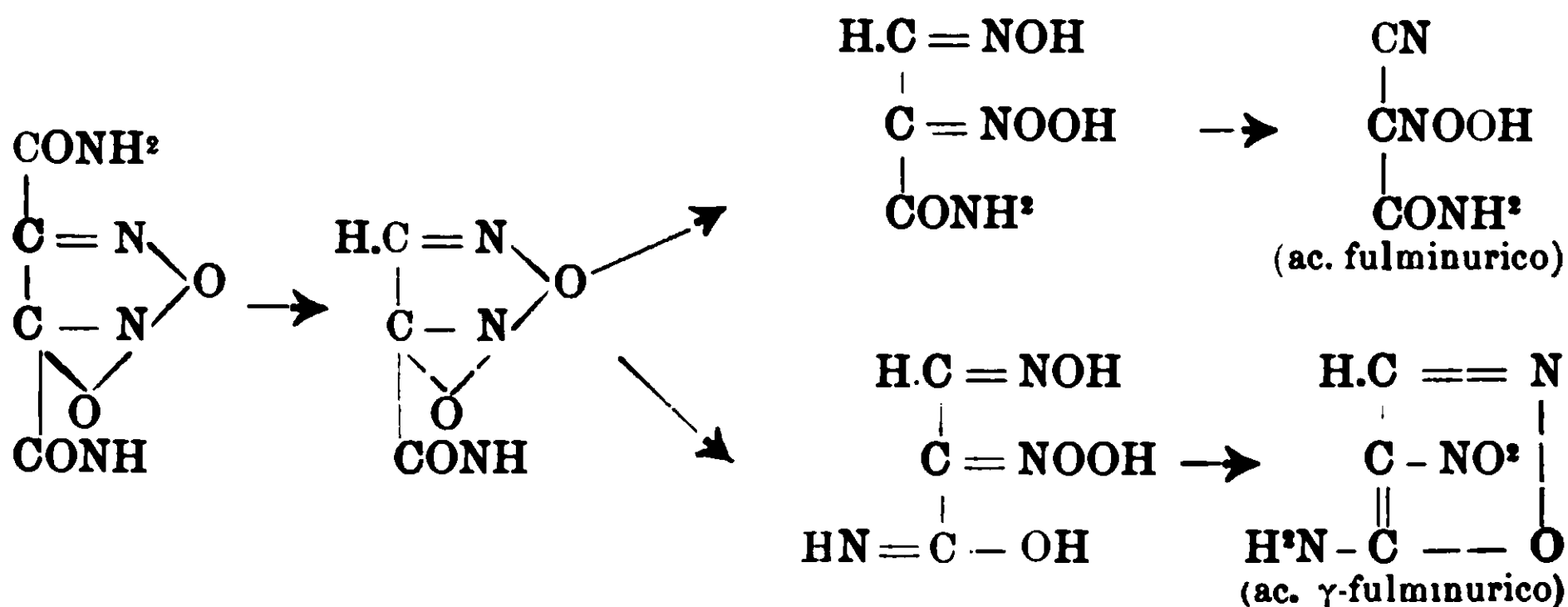
```
H.C = NOH                    H.C == N
|                              |    |
C = NOOH    = H²O +            C-NO²|
|                              ||   |
COH                           HC -- O
```

mentre la dialdossima si trasforma in acido fulminurico

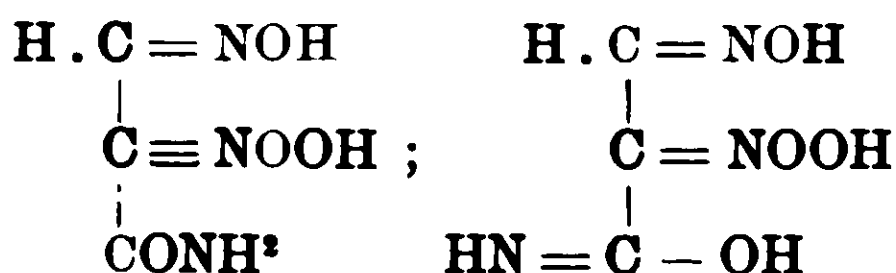
```
H.C = NOH            CN
|                    |
C = NOOH = H²O +     C = NOOH
|                    |
H CNOH               CONH²
```

Poichè nell'azione dell'acqua bollente sulla diamide-furoxandicarbonica accanto all'acido γ-fulminurico si trova anche l'acido

([1]) Am. Chem. Journ. *22*-89.

([2]) Am. Chem. Journ. *29*-253.

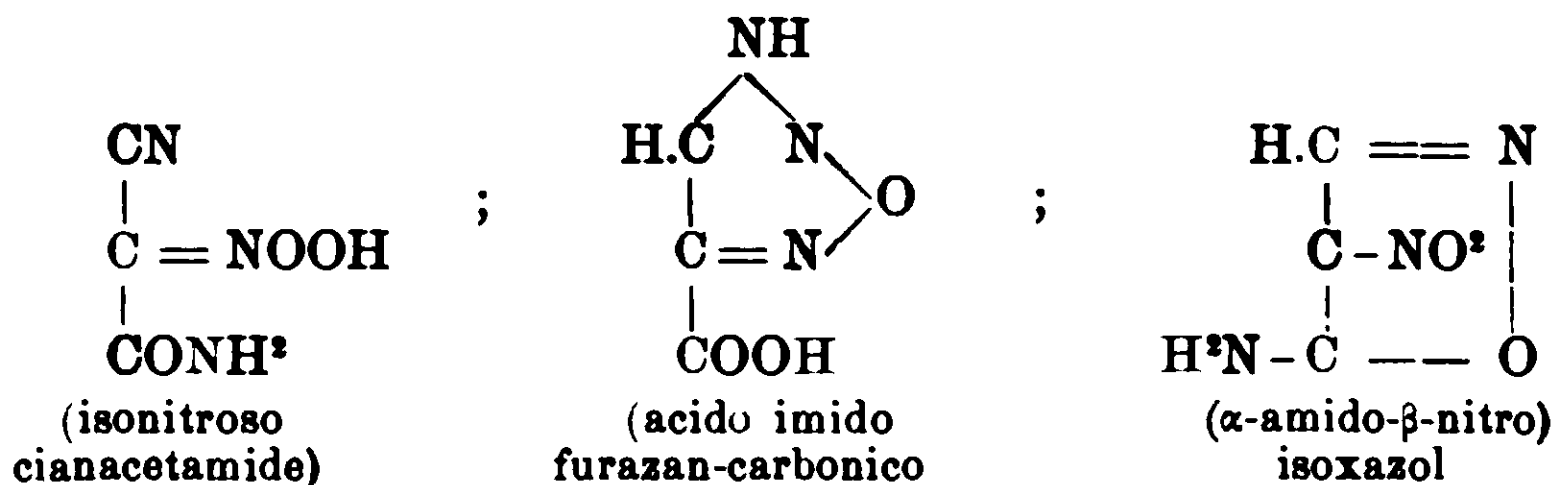
fulminurico di Liebig è molto verosimile, che in base appunto al comportamento delle ossime nitro-maloniche la formazione dei due acidi debba avvenire secondo il seguente schema:

```
                                      H.C = NOH              CN
                                          |                   |
CONH²                                     C = NOOH   —>      CNOOH
 |                                        |                   |
 C = N\            H.C = N\         ↗     CONH²              CONH²
 |     >O   —>      |      >O                           (ac. fulminurico)
 C — N/             C — N/
 |\ /               |\ /           ↘   H.C = NOH           H.C == N
 | O                | O                   |                 |      |
CONH               CONH                   C = NOOH  —>      C - NO² |
                                          |                 ||     |
                                     HN = C - OH        H²N - C —— O
                                                       (ac. γ-fulminurico)
```

ossia si può ammettere che per idrazione si formino i due isomeri

```
     H . C = NOH           H . C = NOH
         |                     |
         C ≡ NOOH  ;           C = NOOH
         |                     |
         CONH²           HN = C - OH
```

quali per successive desidratazioni subirebbero il primo la trasformazione nitrilica, il secondo la trasformazione isoxazolica dando luogo rispettivamente all' acido fulminurico e all' acido γ-fulminurico.

IV° — Meccanismo della demolizione.

Riepilogando, i prodotti da me ottenuti nella demolizione della diamide-furoxan-dicarbonica per azione dell'ebollizione con acqua sono l' acido fulminurico, il β-fulminurico e il γ-fulminurico ai quali rispettivamente vanno assegnate le seguenti formule

```
                            NH
                           /  \
   CN                  H.C     N\             H.C == N
   |                ;   |        >O   ;        |      |
   C = NOOH             C = N/                 C - NO² |
   |                    |                      |      |
   CONH²                COOH               H²N - C —— O
 (isonitroso          (acido imido         (α-amido-β-nitro)
 cianacetamide)     furazan-carbonico          isoxazol
```

Il processo con cui queste tre sostanze si formerebbero dalla uroxan-dicarbonamide può essere interpretato secondo il seguente schema:

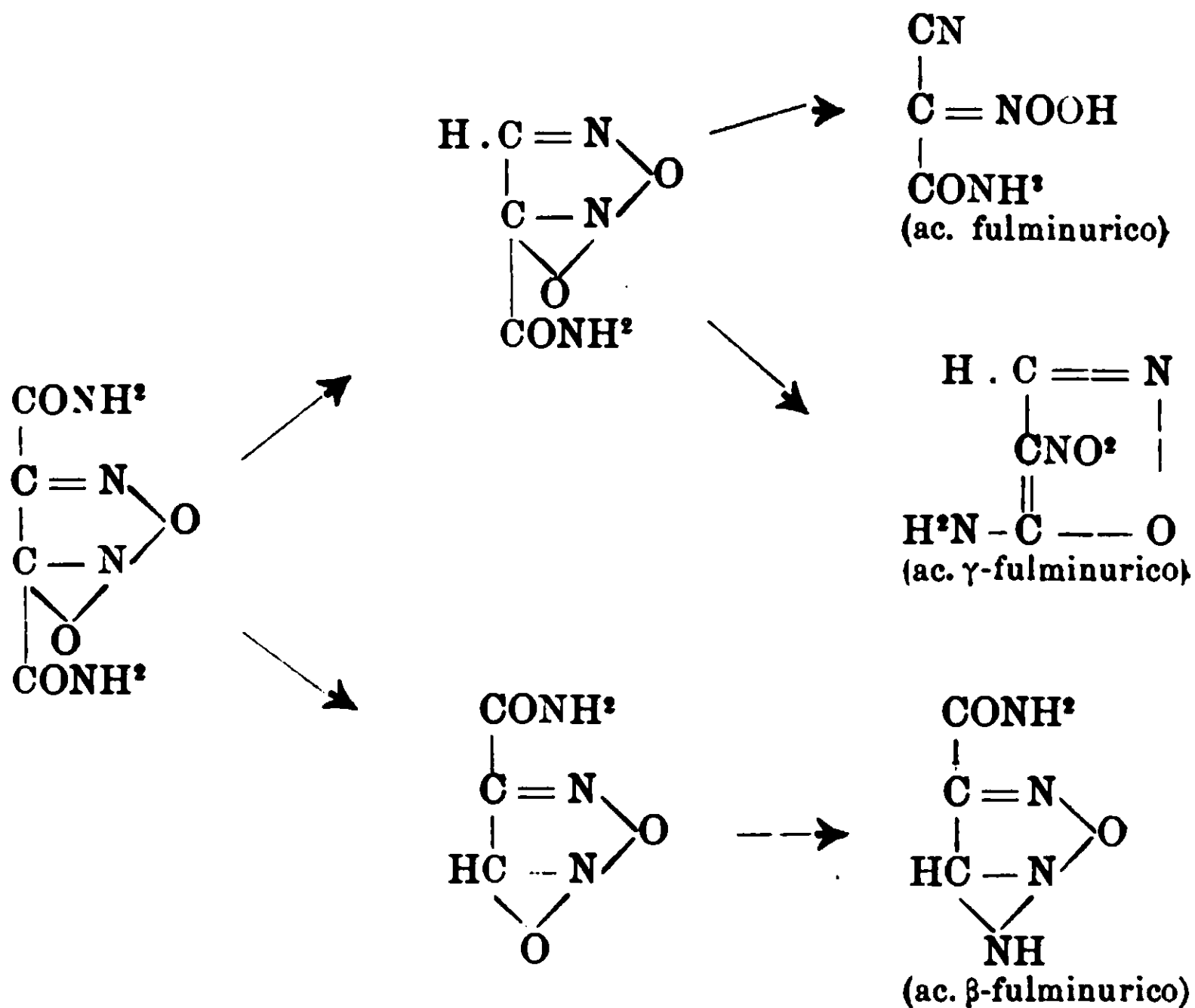
$CONH^2$ — $C = N$ — $>O$ — $C - N$ — O — $CONH^2$ → $H.C = N$ — $>O$ — $C - N$ — O — $CONH^2$ → CN — $C = NOOH$ — $CONH^2$

(ac. fulminurico)

→ $H.C == N$ — CNO^2 — $H^2N - C —— O$

(ac. γ-fulminurico)

→ $CONH^2$ — $C = N$ — $>O$ — $HC - N$ — O → $CONH^2$ — $C = N$ — $>O$ — $HC - N$ — NH

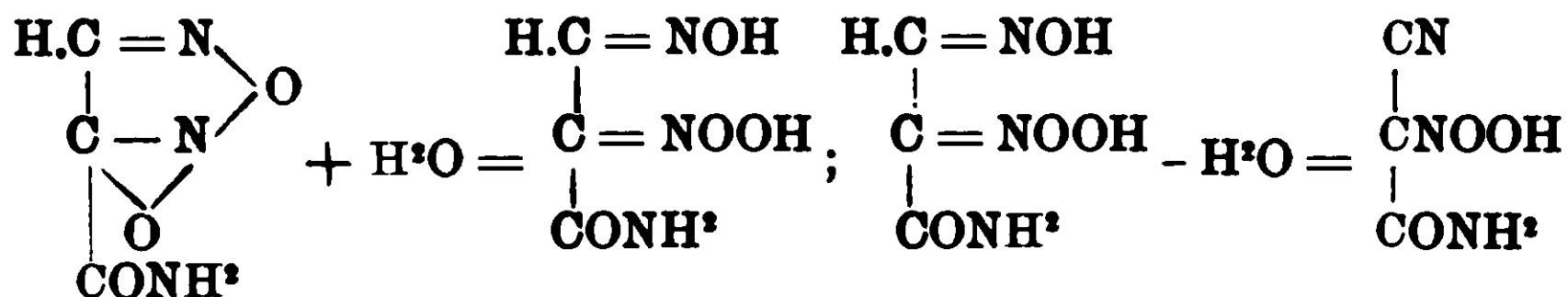
(ac. β-fulminurico)

Come risulta da questo schema il fenomeno, che per primo si compie in questo processo è l'eliminazione di un gruppo amidico: questa eliminazione però può compiersi o dalla parte dell' anello triatomico del furoxano o dalla parte opposta.

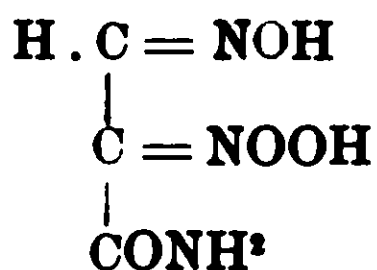
Nel 1° caso si forma l'acido β-fulminurico perchè si hanno le condizioni necessarie per la formazione di una molecola di anidride carbonica e per il doppio scambio fra un imidogene e l'ossigeno dell'anello triatomico del furoxano.

Nel 2° caso invece il furoxano tende a stabilizzarsi in due assettamenti nuovi subendo o la trasformazione ciano-nitrica, che lo conduce alla forma di acido fulminurico o la trasformazione isoxazolica che lo conduce alla forma di acido γ-fulminurico.

Il Wieland, il quale dopo la pubblicazione delle mie prime due Note, si è occupato dell'argomento in numerosi lavori, discutendo in più luoghi sulla formazione dell'acido fulminurico dalla furoxandicarbonamide ricorre per la interpretazione del processo a quel meccanismo d'idratazione gia invocato dall'Angeli in questo campo e a cui io avevo accennato nella mia seconda Nota.

Secondo il Wieland (1) dalla diamide furoxan-dicarbonica si formerebbe la monoamide, la quale prima assumerebbe una molecola d'acqua e poi la perderebbe trasformandosi in acido fulminurico di Liebig.

$$\begin{matrix} H.C = N \searrow \\ | \quad\quad > O \\ C - N \nearrow \\ | \searrow\!\!\swarrow \\ | \; O \\ CONH^2 \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} H.C = NOH \\ | \\ C = NOOH \\ | \\ CONH^2 \end{matrix} ; \begin{matrix} H.C = NOH \\ | \\ C = NOOH \\ | \\ CONH^2 \end{matrix} - H^2O = \begin{matrix} CN \\ | \\ CNOOH \\ | \\ CONH^2 \end{matrix}$$

Benchè il Wieland (2) nel suo ultimo lavoro formulando il medesimo processo non faccia intervenire più l'acqua pur tuttavia la prima interpretazione da lui emessa ha grande verosimiglianza Ed invero ammettendo che si formi il composto

$$\begin{matrix} H.C = NOH \\ | \\ C = NOOH \\ | \\ CONH^2 \end{matrix}$$

è possibile ricollegare la formazione di acido fulminurico e di acido γ-fulminurico da me osservata nella demolizione della diamide furoxan-dicarbonica alla formazione di ac. fulminurico e di β-nitro-isoxazol osservato da Hill e Hale (3) nelle ossime dell'aldeide nitro-malonica.

Portici, Stazione chimico-agraria.

Per la costituzione degli acidi fulminurici.

Nota VI di C. ULPIANI.

(Giunta il 29 agosto 1911).

Sull'acido fulminurico di Liebig.

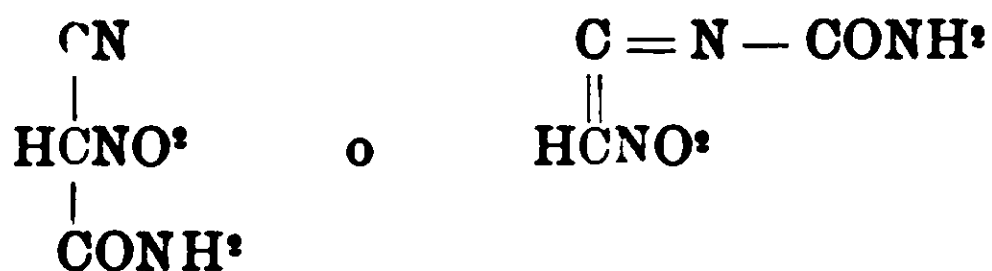
L'acido fulminurico fu preparato nel 1855 dal Liebig (4) e quasi contemporaneamente dal Schischkoff (5) sospendendo il fulminato di mercurio in molta acqua in presenza di cloruro ammo-

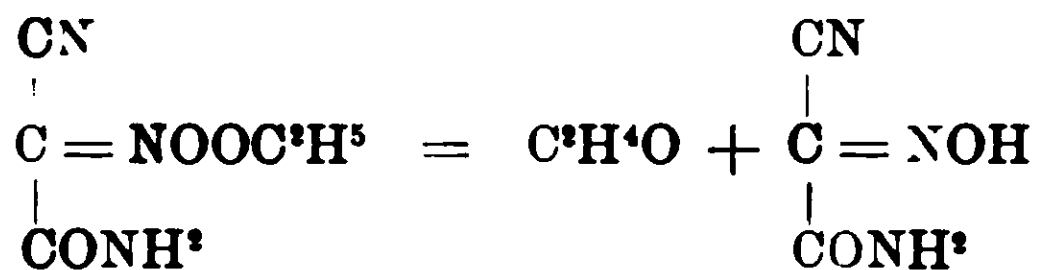
(1) Ann. 358.51
(2) Ann. 367.87.
(3) Loco citato.
(4) Ann. 95. 282.
(5) Ann. 97. 53.

nico e ponendo il tutto a bollire: dopo qualche ora di ebollizione si aggiunge ammoniaca, si filtra e si concentra il filtrato: per raffreddamento si depositano i bellissimi cristalli del fulminurato d'ammonio.

Sulla sua costituzione non si andò subito d'accordo inquantochè lo Schischkoff sostenne che esso fosse un prodotto di isomerizzazione dell'acido fulminico ossia un isomero dell'acido cianico, mentre il Liebig affatto oppostamente ammetteva che ne fosse invece un polimero.

In seguito nel 1876 lo Steiner (1) trattando l'acido fulminurico con acido solforico credè di ottenere il nitro-acetonitrile e poichè già lo Schischkoff (2) oveva ottenuto il trinitro-acetonitrile trattando l'acido fulminurico con acido solforico e nitrico, in base a questi risultati sperimentali propose le due seguenti formule di struttura:

$$\begin{array}{c} CN \\ | \\ HCNO^2 \\ | \\ CONH^2 \end{array} \quad o \quad \begin{array}{l} C = N - CONH^2 \\ \| \\ HCNO^2 \end{array}$$

La 1ª formola di nitro-cianacetamide ebbe fortuna, e il Nef (3) nel 1894 ne proclamava la grande attendibilità dimostrando l'identità dell'acido desossifulminurico colla isonitroso-cianacetamide. L'acido desossifulminurico era già stato ottenuto dal Seidel per azione dell'acqua bollente sui fulminurato d'etile nella quale azione si aveva una speciale migrazione molecolare dell'ossigeno per cui si formava aldeide ed un nuovo acido con un atomo di ossigeno in meno, ossia l'acido desossifulminurico.

$$\begin{array}{c} CN \\ | \\ C = NOOC^2H^5 \\ | \\ CONH^2 \end{array} = C^2H^4O + \begin{array}{c} CN \\ | \\ C = NOH \\ | \\ CONH^2 \end{array}$$

Ora il Nef riuscì a dimostrare la sopradata costituzione deldell'acido desossifulminurico preparando la isonitroso-cianacetamide per azione dell'ammoniaca alcoolica sull'etere isonitroso-cianace-

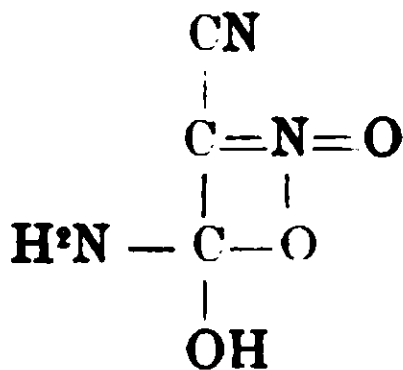
(1) Ber. IX. 779.
(2) Ann. 101 p. 215 (1857).
(3) Ann. 280. 328.

tico e stabilendone la identità coll'acido desossifnlminurico di Seidei. Tale sintesi però, se era assolutamente probativa per quest'ultimo, non aveva tale valore assoluto da porre fuori di ogni dubbio la formola di nitro-ciano-acetamide per l'acido fulminurico di Liebig.

I primi a preparare quest'acido per una via diversa da quella della polimerizzazione dell'acido fulminico furono Hill ed Hale [1] nel 1903. Già nel 1899 Hill e Torrey [2] nello studiare l'azione dell'idrossilamina sopra l'aldeide nitromalonica osservarono che quando si cerca di porre in libertà la dialdossima per mezzo di acidi dalla soluzione acquosa dei suoi sali avviene una reazione complicata, ma non studiarono i prodotti che si formavano nella reazione.

Nel 1903 Hill ed Hale, riprendendo questo studio, assodarono che la dialdossima nitromalonica (I) appena liberata dalla sua combinazione colle basi, nella stessa sua soluzione acquosa, si decompone in poche ore e che il principale prodotto di questa decomposizione è l'acido fulminurico di Liebig.

I suddetti AA. poterono anche isolare due prodotti intermedi in questa trasformazione, uno, l'aldossima-nitril-nitromalonica (III) che scaldata in soluzione alcalina si trasforma in acido fulminurico e un'altra sostanza (IV) che si trasforma in acido fulminurico col semplice riscaldamento delia sua soluzione acquosa. Questa sostanza ha la medesima composizione chimica $C^3N^3O^3H^3$ dell'acido fulminurico, ma non fu potuta studiare più esattamente perchè si forma in troppa piccola quantità. Gli AA. per i suoi caratteri neutri e perchè essa nella preparazione compare come un prodotto intermedio fra l'aldossima-nitril-nitro-malonica e l'acido fulminurico le assegnarono la formola:

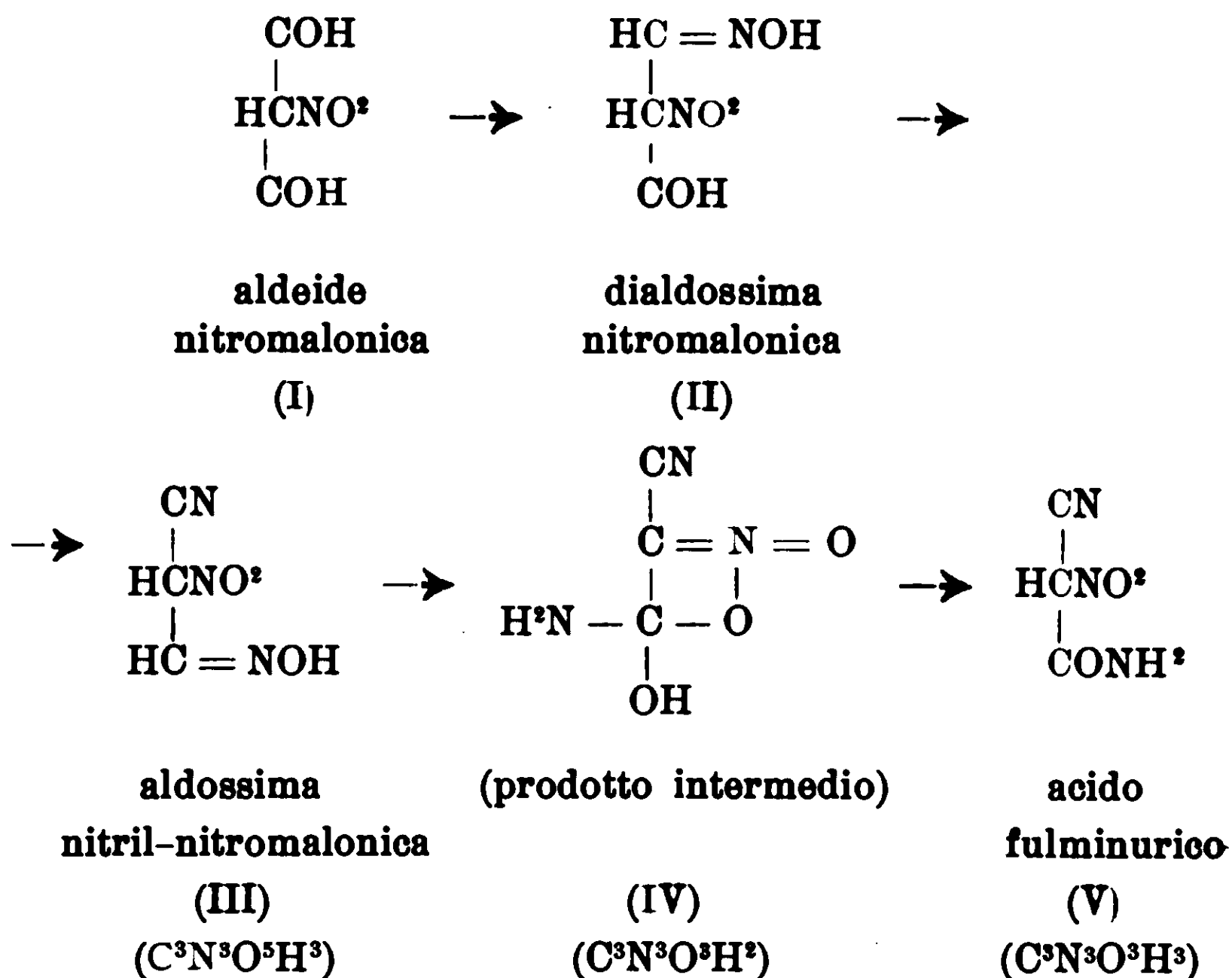
```
            CN
            |
            C=N=O
            |  |
   H²N  —   C—O
            |
            OH
```

[1] Am. Chem. Journ. 29. pag. 253.
[2] Am. Chem. Journ. 22. pag. 89.

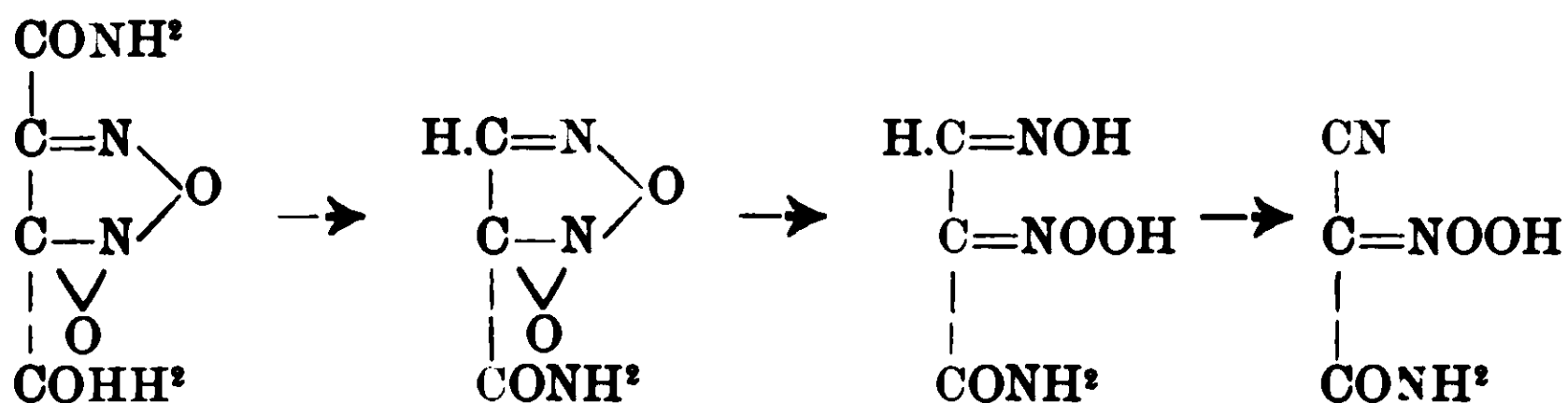
Cosicchè l'intero processo verrebbe in tal modo formulato:

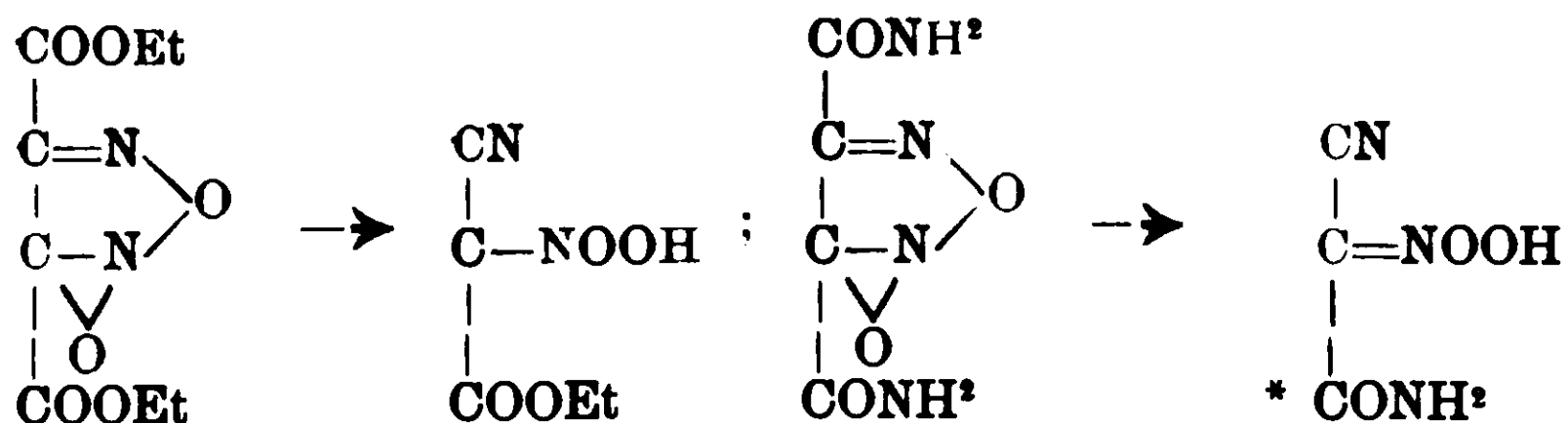
```
 COH                HC = NOH
  |                  |
 HCNO²     —>       HCNO²        —>
  |                  |
 COH                COH

  aldeide            dialdossima
nitromalonica       nitromalonica
    (I)                 (II)

                        CN
          CN            |                      CN
—>        |             C = N = O              |
        HCNO²   —>      |   |          —>    HCNO²
          |       H²N — C — O                  |
        HC = NOH        |                    CONH²
                        OH

     aldossima       (prodotto intermedio)     acido
nitril-nitromalonica                        fulminurico
       (III)                (IV)                (V)
    (C³N³O⁵H³)          (C³N³O³H²)          (C³N³O³H³)
```

Un'altra preparazione dell'acido fulminurico per una via diversa dalla polimerizzazione dell'acido falminico fu da me descritta nel 1905. Per demolizione della diamide furoxan-dicarbonica con ammoniaca concentrata (Nota I), o con l'ebollizione prolungata con acqua (Nota II e V) si ottenne l'acido fulminurico di Liebig secondo il seguente schema già illustrato nella Nota precedente

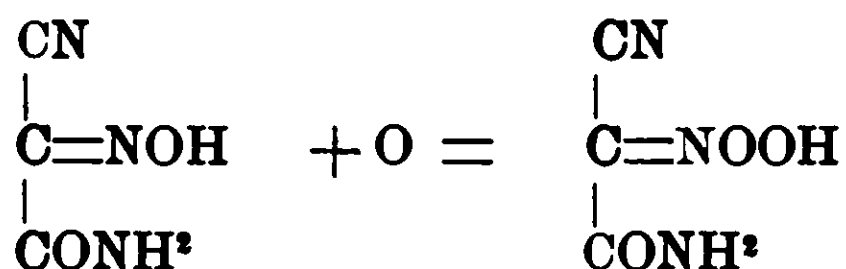
```
CONH²
|
C=N\                H.C=N\             H.C=NOH          CN
|    >O      —>     |     >O     —>    |                |
C—N/                C—N/               C=NOOH    —>     C=NOOH
| V                 | V                |                |
| O                 | O                |                |
COHH²               CONH²              CONH²            CONH²
```

Come dall'etere furoxan-dicarbonico si giunge all'etere nitrociano-acetico, così dall'amidc furoxan-dicarbonica si giunge all'amide nitrocianaceitca ossia all'acido fulminurico

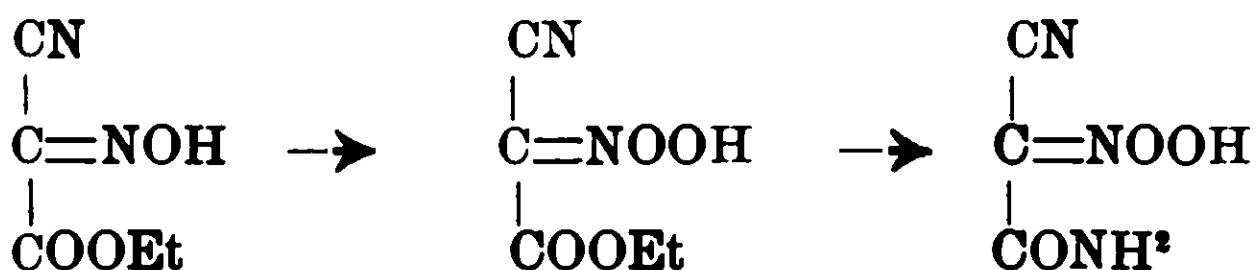
```
COOEt                              CONH2
|                                  |
C=N                   CN           C=N
|   \                 |            |   \
|    O    ->          C-NOOH   ;   |    O    ->        CN
|   /                 |            |   /               |
C-N                   |            C-N                 C=NOOH
| \/                  |            | \/                |
| O                   |            | O                 |
COOEt                 COOEt        CONH2             * CONH2
```

Questa preparazione dimostra inoltre che l'ultimo gruppo * dell'acido fulminurico è un gruppo amidico il che non risulta in modo evidente dalla preparazione precedentemente descritta da Hill e Hale.

Nonostante l'evidenza delle due dimostrazioni precedentemente illustrate lo Steinkopf (1) ha recentemente sollevato dubbi e diffidenze sulla formola di nitrocianacetamide, come formola dell'acido fulminurico. Non soltanto, secondo lo Steinkopf, il fulminurato d'ammonio non dà le reazioni caratteristiche dei nitrocorpi secondari nè con cloruro ferrico, nè con acido nitroso, nè col solfato di fienil-diazionio, ma in questi ultimi tempi sono state completamente distrutte le basi fondamentali sulle quali solamente lo Steiner aveva edificato la sua formola. Tali basi furono invero la preparazione del nitro-aceto-nitrile dal fulminurato d'ammonio con acido solforico concentrato e la preparazione del dibromo-aceto-nitrile dal fulminurato con bromo, preparazioni che attualmente si sono dimostrate prive di ogni significato e di ogni senso inquantochè il dibromo-acetonitrile di Steiner è stato riconosciuto dall'Holleman (2) essere invece il dibromo-gliossim-perossido, mentre la preparazione del vero nitro aceto-nitrile fatta recentemente dallo Steinkopf (3) ha dimostrato che al composto fondente a 40° ottenuto dallo Steiner neil' azione dell' acido solforico concentrato sul fulminurato d'ammonio e da lui battezzato come nitro-aceto-nitrile deve spettare tutt'altra formola.

Tuttavia, non ostante tali obbiezioni, la formola di nitro-cianacetamide assegnata dallo Steiner all'acido fulminurico ho avuto recentemente la più splendida conferma nelle due preparazioni dell'acido fulminurico fatte da Conrad e Schulze (Ber. 42.738 (1909) ossia per ossidazione della isonitroso-cianacetamide con permanganato:

(1) Ber. XXXXI. 1044 (1908).
(2) Ber. XXVI. 143 (1893).
(3) Ber. XXXXI. 1034 (1909).

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}NOH \\ | \\ CONH^2 \end{array} \quad + O = \quad \begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}NOOH \\ | \\ CONH^2 \end{array}$$

e per ossidazione e succesiva amidazione dell'etere isonitroso-cianacetico.

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}NOH \\ | \\ COOEt \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}NOOH \\ | \\ COOEt \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}NOOH \\ | \\ CONH^2 \end{array}$$

Di fronte alla limpidezza di queste preparazioni lo Steinkopf (¹) ha dovuto ricredersi e accettare senz'altra discussione la formola di struttura assegnata fin dal 1876 da Steiner, con intuizione veramente geniale, all'acido fulminurico di Liebig.

Tale formola, non pertanto. non è esatta nè dà ragione in modo completo di tutte le proprietà dell'acido fulminurico. Ad es la rappresentazione strutturale del gruppo nitro non è stata ancora ben definita. Come si sa, per i sali delle nitro paraffine, l'antica teoria del Meyer che li voleva sali della forma $Me-\overset{|}{\underset{|}{C}}-NO^2$ in cui il metallo è legato direttamente al carbonio fu completamente abbattuta dal Nef. e dall'Hantztsch che li considerarono come sali della forma isonitrica $\overset{|}{\underset{|}{C}}{=}NOOMe$, cosichè mentre al nitro-metano ora si assegna la formola $CH^3.NO^2$ ai suoi sali si dà la formola $CH^2{=}NOOMe$. Analogamente si potrebbero ammettere due diverse maniere di formulare per l'aoido fulminurico e per i suoi sali. Ma poichè per il feniltro-metano si hanno i due isomeri $C^6H^5.CH^2NO^2$ e $C^6H^5CH{=}NOOH$ pur volendo ammettere che i fulminurati siano sali della forma isonitrica resta sempre indeciso quale delle due forme spetti all'acido fulminurico.

Tale questione viene complicata da un'osservazione da me fatta e che a me sembra abbia una certa importanza in questo campo. Io avevo già notato (e ciò era sfuggito a Conrad e Schulze) che i sali dell'etere nitro-cianaeetico (V. Nota 3.) sono stabili di fronte agli acidi minerali anche discretamente concentrati: oosì tanto il sale potassico che il sale ammonico dell'etere nitrocia-uacetico cristallizzano inalterati dalle loro soluzioni anche in

(¹) Ber. XXXXII pag. 2026 (Anno 1909).

presenza di forti quantità di acido cloridrico, anche se portati all'ebollizione; anzi per l'aggiunta di acido cloridrico essi si insolubilizzano maggiormente dalle loro soluzioni. Ora anche i fulminurati presentano questo stranissimo comportamento, anzi in un modo ancor più manifesto: non solo il fu'minurato d'ammonio e di potassio cristallizzano inalterati dalla loro soluzione per aggiunta di acido cloridrico, ma ad es. il fulminurato d'Ag. si separa cristallino dalia sua soluzione bollente anehe in presenza di molto aoido nitrico.

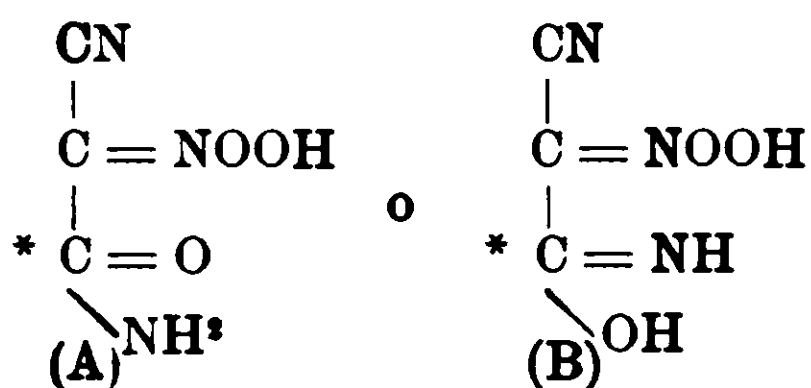
Da questa oostatazione emergevano due possibilità:

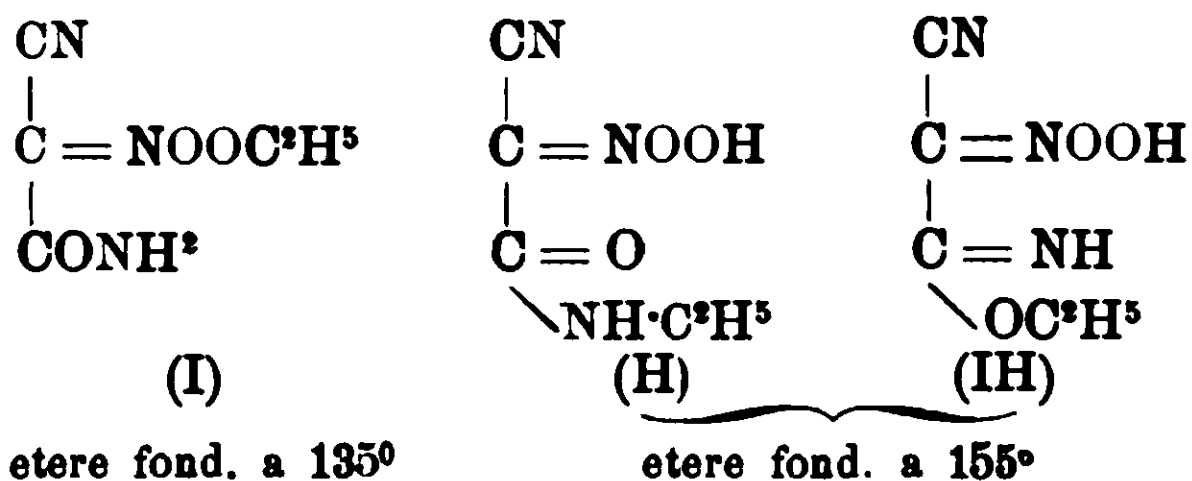
1°) o che i fulminurati fossero sali in cui il metallo fosse direttamente attaccato al carbonio del tipo $Me-\overset{|}{\underset{|}{C}}-NO^2$ ossia sali della forma nitro, i veri rappresentanti dei sali di Meyer con il metallo saldamente legato al carbonio in una combinaziona organo metallica stabile, non ionizzabile, non attaccabile dagli acidi minerali forti. In questo caso le soluzioni dei fulminurati non avrebbero dovuto condurre la corrente elettrica.

2°) o che i fulminurati fossero sali di acidi eccezionalmente forti, alla pari dei più forti acidi minerali. Il fenomeno da me osservato poteva essere allora interpretato ammettendo ohe nella lotta per la conquista delle basi l'acido fulminurico sia per la sua grande avidità sia per altre concause potesse trattenere il suo ammonio, il suo potassio, il suo argento anche di fronte alla concorrenza degli acidi minerali forti. In questo oaso l'acido fulminurico doveva risultare un forte elettrolita.

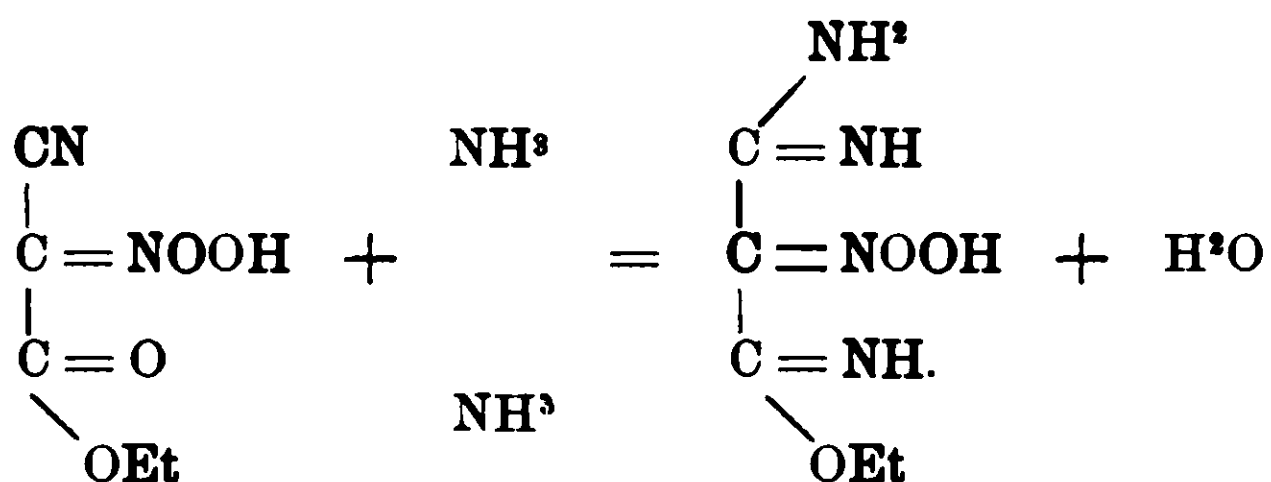
Solo l'analisi fisico-chimica poteva decidere su queste due possibilità e nella seconda parte di questo lavoro sono dettagliatamente esposte le ricerche da me eseguite col Dott. Bernardini per risolvere la questione. Dalle determinazioni di conducibilità elettrica è risultato che l'acido fulminurico paragonato all'acido nitrico presenta nella soluzione un numero eguale di moleoole dissociate: si è dimostrato cioè nella maniera più assoluta che tanto all'acido fulminurico che ai suoi sali spetta la forma isonitrica sicchè alla formola di nitrocianoacetamide va sempre sostituita la formola di isonitro cianacetamide.

Un altro punto mal definito nella formola di struttura dell'acido fulminurico è la disposizione degli atomi attorno al carbonio terminale alla quale si può dare o la forma amidica o la isomera forma d'imino-idrina

```
   CN               CN
   |                |
   C = NOOH    o    C = NOOH
   |                |
 * C = O          * C = NH
    \                \
 (A) NH²          (B) OH
```

Così il Nef adopera prevalentemente questa ultima formula e il Seidel [1] pone l'una a fianco dell'altra le due formule di struttura senza discuterle. Il Seidel aveva ottenuto facendo agire a temperature diverse il ioduro di etile sul fulminurato d'argento in tubo chiuso due eteri, un O–etere fondonte a 135° e un N etere fondente a 155°

```
CN                  CN               CN
|                   |                |
C = NOOC²H⁵         C = NOOH         C = NOOH
|                   |                |
CONH²               C = O            C = NH
                     \NH·C²H⁵         \OC²H⁵
    (I)             (II)             (III)
                     \_________________/
etere fond. a 135°         etere fond. a 155°
```

Egli denomina quest'ultimo etere (155°) come N-etere con che intende assegnargli la formula (II) ma il fatto che alla fine del suo lavoro pone l'una a fianco dell'altra le due formule sopracitate dell'acido fulminurico (A e B) fa comprendere che egli aveva discussa la possibilità che il suo etere fondente a 155° potesse piuttosto avere la formula di un imido etere.

Lavorando in questa direzione, come sarà riferito nella terza parte di questo lavoro, per azione della ammoniaca alcoolica sull'etere nitrocianacetico io ho ottenuto un composto che all'analisi ha presentata la composizione $C^5N^4O^3H^{10}$ e di cui ho interpretato la formazione e la costituzione in questo senso:

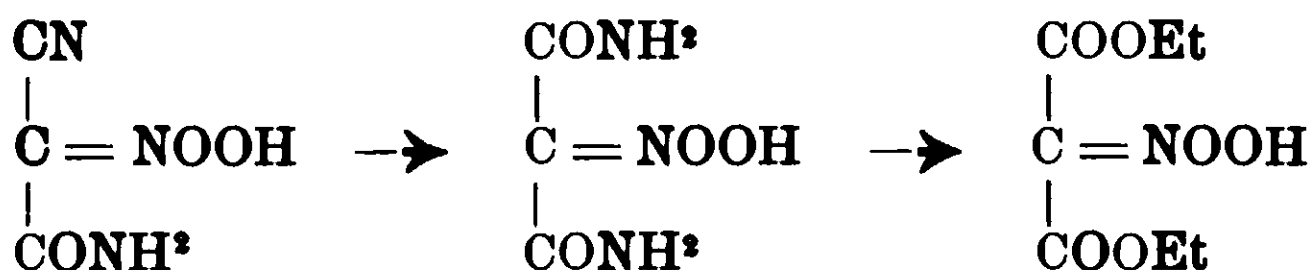
```
                                     NH²
                                    /
CN                 NH³              C = NH
|                                   |
C = NOOH     +              =       C = NOOH     +    H²O
|                                   |
C = O                               C = NH.
 \                 NH³               \
  OEt                                 OEt
```

[1] Ber. XXV. 431 e 2756.

Anche questo composto è eertamente un imido etere e potrebbe essere l'imido etere di Seidel addizionato di una molecola di ammoniaca.

La formazione di tali imido eteri nelle due sopraoitate reazioni dimostra che con tutta probabilità in condizioni speciali di temperatura e pressione (le due reazioni si compiono in tubi chiusi) l'acido fulminurico può reagire nella sua forma isomera di imino idrina o assumere questa forma, ma con ciò non intendo sostenere che questa forma debba essergli assegnata nelle condizioni ordinarie. La derivazione dell'acido fulminurico dalla diamide furoxan-di-carbonica e la sua preparazione dalla isonitrosocianacetamide fanno attualmente ritenere la forma amidica come sufficientemente dimostrata.

I.

Azione dell'acido cloridrico secco sul fulminurato d'ammonio sciolto in alcool assoluto ⟶ Nitro malonamide ⟶ Etere nitromalonico.

$$\begin{array}{c} CN \\ | \\ C=NOOH \\ | \\ CONH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CONH^2 \\ | \\ C=NOOH \\ | \\ CONH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} COOEt \\ | \\ C=NOOH \\ | \\ COOEt \end{array}$$

Gr. 10 di fulminurato d'ammonio vengono sospesi in 100 co. d'alcool assoluto e sottoposti ad una corrente d'acido cloridrico gazoso secco fino a saturazione mantenendo sempre il recipiente immerso nel ghiaocio durante l'operazione. Col passaggio della corrente si determina un abbondante deposito di una polvere bianca. Il mattino seguente si filtra e si nota subito che la polvere bianca insolubile nell'alcool che si era depositata nel trattamento suesposto è anche discretamente insolubile in acqua fredda per cui può essere purificata ricristallizzandola dall'acqua parecchie volte. I cristalli fondono a oirca 170°.

L'alcool saturo di acido cloridrico dopo la filtrazione della polvere bianca viene posto in un pallone a distillazione e svaporato nel vuoto a leggero calore. In fondo al pallone resta un liquido denso che si riprende con acqua. L'aggiunta d'acqua determina la precipitazione di un olio pesante inooloro che si raccoglie in goɔciole al fondo del recipiente. L'olio separato dall'acqua e lavato viene purificato sciogliendolo in alcool e precipitandolo con

acqua. Trattando con ammoniaca alcoolica la soluzione eterea dell'olio si ha formazione di squamette cristalline che ricristallizzate dall'acqua fondono a 152°.

Le acque alcooliche-cloridriche che si ottengono dopo la prima filtrazione dell'olio dànno, dopo la distillazione dell'etere, una sostanza sciropposa che non si è potuta in alcun modo purificare.

A parte dunque questa sostanza sciropposa dall'azione dell'acido cloridrico gazzoso sulla sospensione del fulminurato d'ammio nell'alcool si ottengono due sostanze cristalline: la 1ª poco solubile nell'acqua e fondente a circa 170° e la 2ª fondente a 152°. Questa 2ª sostanza, ossia il sale ammonico dell'olio, è stato subito identificato per il sale ammonico dell'etere nitromalonico confrontandone tutto il comportamento chimico e fisico sia con analoga azione dell'acido cloridrico sull'etere nitrociano-acetico, sia coll'etere nitromalonico ottenuto per nitrazione diretta dell'etere malonico.

La 1ª sostanza, analizzata, ha dato i seguenti numeri:

Gr. 0,1207 di sostanza hanno dato cc. 30,1 di N alla t di 25,5 e alla p. di 761 mm. di Hg.

$$N\ \% = 28,56$$

Gr. 0,2841 di sostanza hanno dato 0,2598 di CO^2 e 0,1003 di H^2O

$$C\ \% = 24,09$$
$$H\ \% = 3,7$$

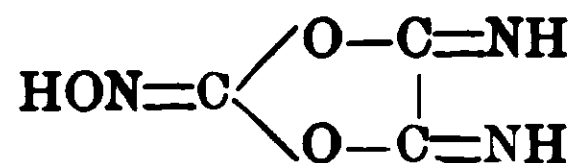
Calcolato per $C^3O^4N^3H^5$: C % 24.49; H % 3,40; N % 28,57.
Trovato: C % 24,09; H % 3,7; N % 28,56.

Dai sopra riferiti dati analitici si conclude che la sostanza analizzata è la nitromalonamide. Per porre ciò fuori di ogni dubbio ho preparata la nitro malonamide per nitrazione diretta della malonamide: il punto di fusione, la solubilità, la forma cristallina e il comportamento chimico delle due sostanze sono risultati identici.

La formazione della nitromalonamide e dell' etere nitromalonico dal fulminurato d'ammonio nelle condizioni sopra riferite è senza altro intelligibile ed è la più bella dimostrazione della formula di nitro-cianacetamide per l'acido fulminurico di Liebig.

L'azione dell'acido cloridrico gazoso sul fulminurato di potassio sospeso in alcool è stata studiata da Ehremberg nel 1886.

Con tutta sicurezza egli ottenne i medesimi prodotti che io ho ottenuto col fulminurato d' ammonio ma non seppe identificarli e di ciò non gli va data colpa perchè nel 1885 non erano ancora stati preparati nè l'etere nitro-malonico nè la nitro-malonamide o perchè egli attribuiva all'acido fulminurico di Liebig la formula

$$HON{=}C\begin{matrix}\diagup O-C{=}NH \\ \quad\quad | \\ \diagdown O-C{=}NH\end{matrix}$$

dalla quale certamente non era prevedibile la formazione di simili derivati.

Circa la nitro-malonamide egli la descrive come poco solubile nell'acqua fredda, come ricristallizzabile dall'alcool in foglioline larghe e sottili, come un acido che decompone i carbonati e dà sali d'ammonio, di bario e di argento cristallini. Il comportamento di questa sostanza è identico a quello della nitro-malonamide, ma l'Eheremberg pure descrivendoli esattamente non analizza i suoi preparati e non ne dà la formula riservandosi di fare in seguito una comunicazione su questa sostanza, comunicazione che, per quanto io mi sappia, non ha poi fatta.

Più rimarchevole è quanto egli scrive intorno all' etere nitro malonico ed al suo sale ammonico. Dal prodotto dell' azione dell'acido cloridrico gassoso sul fulminurato potassico egli isola un olio con proprietà uguali a quelle dell'olio da me sopra descritto ed identificato per etere nitro malonico e ne descrive il sale ammonico come fondente a 152°, come molto solubile in acqua, cristallizzabile dall'alcool in foglioline etc. etc. ossia con tutte le proprietà del sale ammonico dell'etere nitro-malonico e di questo sale ammonico fà tre analisi complete:

	Trovati di Ehremberg			Calcolati di Ehremberg per $C^6H^{14}N^2O^5$	Calcolati per $C^7H^{14}N^2O^6$ (Sale NH^4 dell' etere nitro-malonico)
	I	II	III		
C°/₀	38,08	37,68	37,46	37.11	37,83
H »	6,67	6,80	6,45	7.22	6,31
N »	13,27	13,57	13,86	14.43	12,61

Come si vede, tenuto conto che nelle analisi elementari l'anidride carbonica si trova sempre in meno e l'acqua in più i trovati di Ehremberg vanno più d'accordo con i calcolati del sale ammonico dell' etere nitro-malonico che non con la formula

$C^6H^{11}NO^5$ assia col sale ammonico dell'ipotetico etere $C^4NO^5H^6.C^2H^5$ Se l'Ehremberg avesse esaurite tutte le combinazioni di struttura possibili per gli acidi a 3 atomi di carbonio prima di calcolare per un acido a 4 atomi di carbonio egli avrebbe certamente, nel 1885, trovato l'etere-nitro malonico e la nitro-molanamide come prodotti idrolitici dell'acido fulminurico e da essi sarebbe risalito certamente alla formula esatta di costituzione di quest'acido.

Ho voluto, forse con troppi dettagli, fermarmi su questo incidente del resto istruttivo, perchè l'etere $C^6H^{11}NO^5$ di Ehremberg è diffusamente descritto nel Beistein (I, pag. 1460) mentre esso non è che l'etere nitro-malonico.

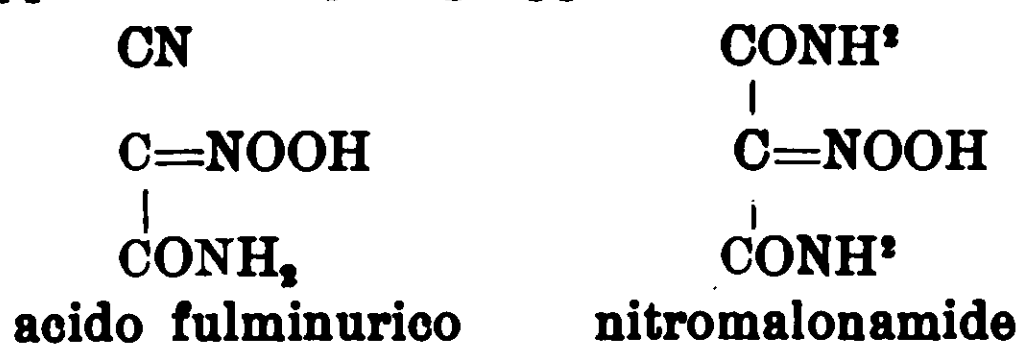
II.

Conducibilità elettrica dell'acido fulminurico.

(In collaborazione con L. Bernardini).

Le misure di conducibilità sono state eseguite su soluzioni contenenti rispettivamente un grammo-molecola sciolto in 32,64, 128,256 e 512 litri di acqua distillata. Per confronto si è determinata nelle stesse condizioni la conducibilità di soluzioni equimolecolari di acido nitrico; fu inoltre determinata quella di soluzioni equimolecolari di nitromalonamide onde vedere quale influenza abbia sulla conducibilità della sostanza la sostituzione del gruppo $-CONH_2$ al gruppo $-CN$ dell'acido fulminurico

$$\begin{array}{cc} CN & CONH^2 \\ | & | \\ C{=}NOOH & C{=}NOOH \\ | & | \\ CONH_2 & CONH^2 \end{array}$$

acido fulminurico — nitromalonamide

Nella tabella seguente sono riportati i valori delle conduttività molecolari ottenute operando a 27°5: per la nitromalonamide mancano i valori corrispondenti alle conduttività molecolari a V=32 e a V=64 per la poca solubilità della sostanza.

	Acido nitrico	Acido fulminurico	nitromalonamide
V	μ	μ	μ
32	417,5	380,8	—
64	420,0	387,6	—
128	424,0	389,7	77,0
256	427.7	389,6	111,9
512	(422,6)?	(384,0)?	143,5

Calcolando con la regola di Bredig il valore $\mu\infty$ si hanno per l'acido nitrico e per l'acido fulminurico valori molto concordanti:

Acido nitrico

	V = 32	64	128	256	512	
μ a 27°.5	417,5	420	424	427,7	—	
$\mu\infty$ a 27°.5	431.5	431	432	431,5	—	media 431.5

Acido fulminurico

	V = 32	64	128	256	512	
μ a 27°,5	380,8	387,6	389,7	389,6	—	
$\mu\infty$ a 27°,5	394.8	398,6	397,7	393,6	—	media 396,2

Assumendo perciò per $\mu\infty$ il valore medio si hanno per 100 m $\left(\frac{\mu}{\mu\infty}100\right)$ i seguenti numeri:

	Acido nitrico	Acido fulminurico
V	100 m	100 m
32	96,8	96,0
64	97,5	97,7
128	98,5	98,2
256	98,5	98,2
512	—	—

Esaminando i valori riportati nelle tabelle precedenti risulta evidente che l'acido fulminurico è un acido molto forte, di una forza molto vicina a quella dell'acido nitrico e inoltre che la sostituzione del gruppo $-CONH^2$ al gruppo $-CN$ nella sua molecola fa abbassare moltissimo la conduttività della sostanza: infatti mentre l'acido fulminurico, al pari dell'acido nitrico, è già quasi completamente dissociato anche a piccole diluizioni, l'andamento della curva di conducibilità della nitromalonamide indica che il grado di dissociazione della sostanza aumenta in modo molto sensibile col crescere della diluizione (fig. 1ª).

Fig. 1

t = 27.5

acido nitrico

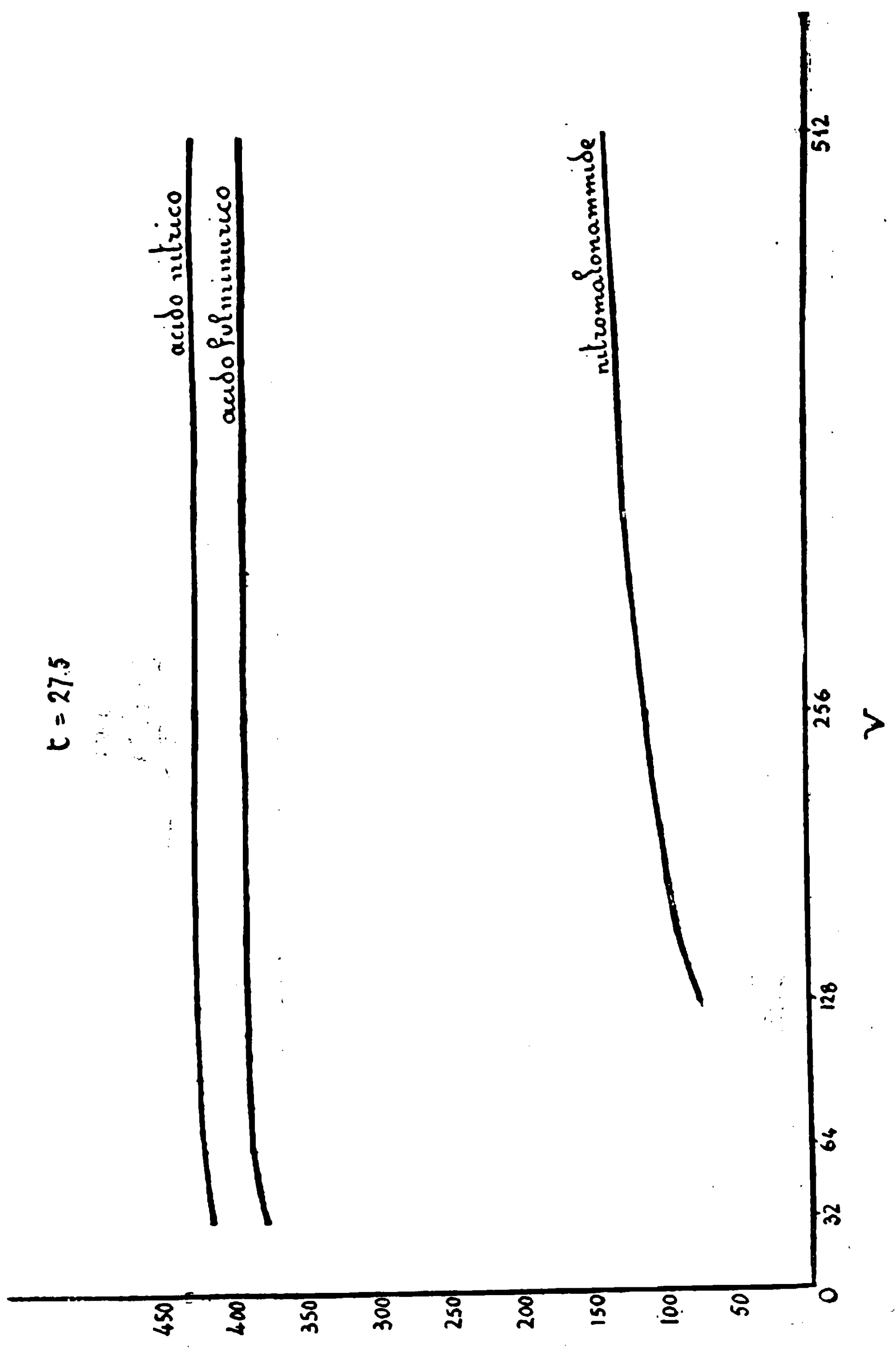
acido fulminurico

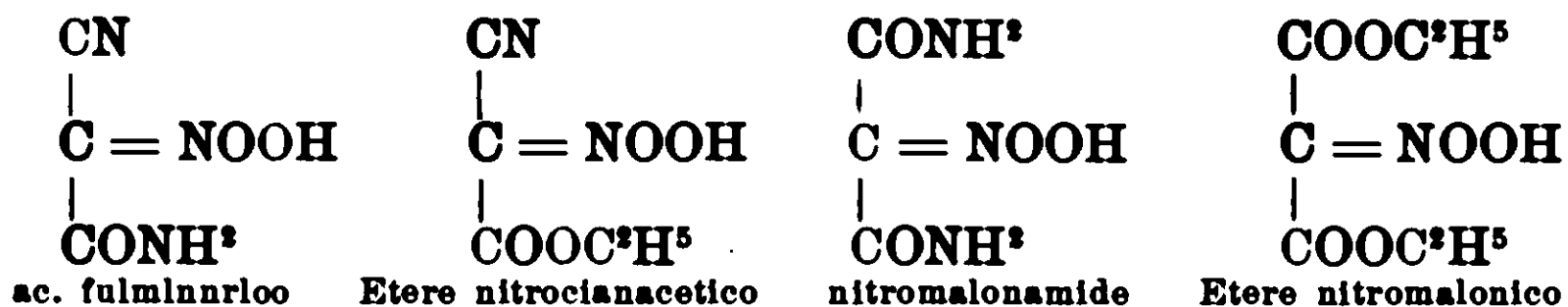
nitromalonammide

μ

450 400 350 300 250 200 150 100 50

V

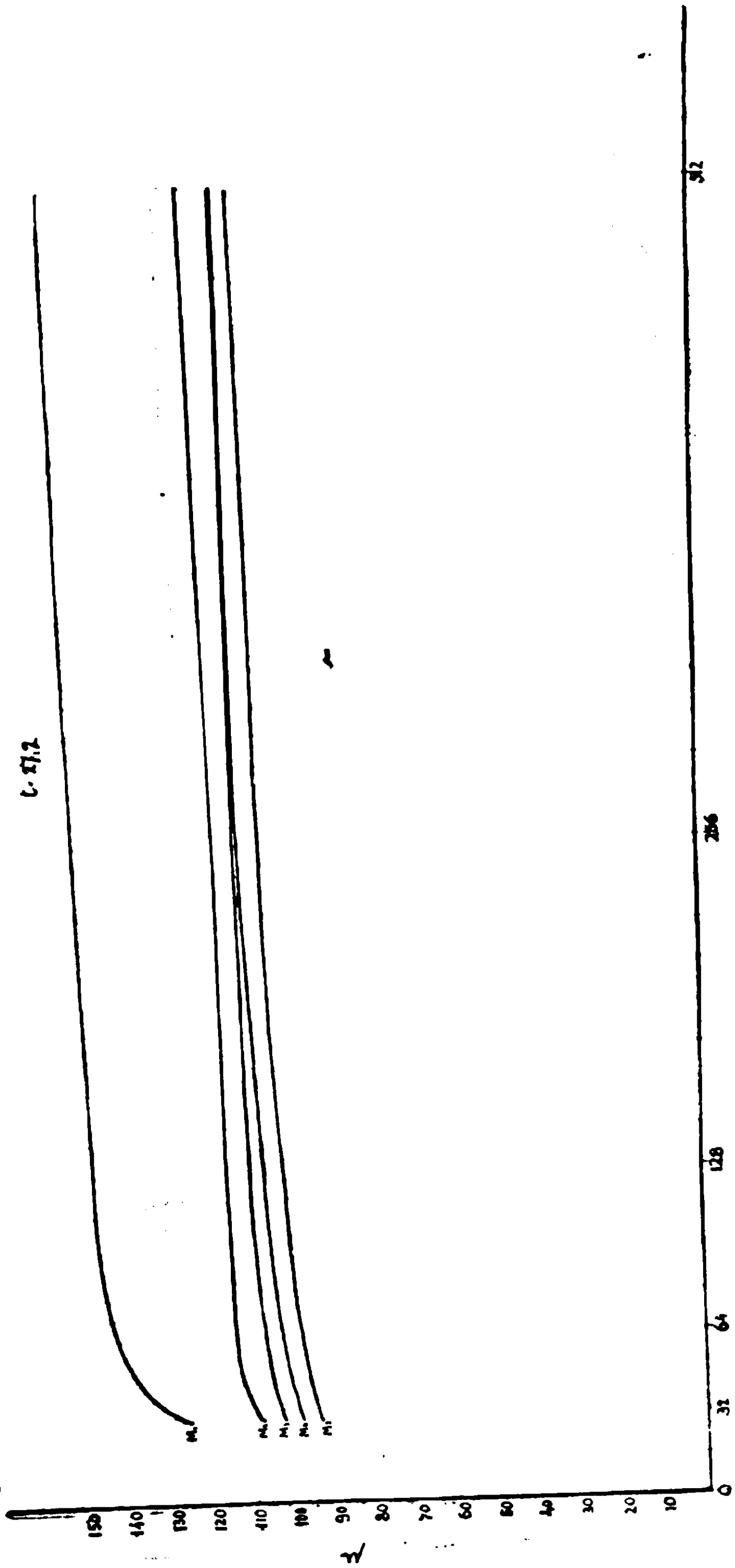
0 32 64 128 256 512

Visto nella nitromalonamide che la sostituzione del gruppo —$CONH^2$ al gruppo —CN nella molecola dell'acido fulminurico ha una notevole influenza sulla conduttività molecolare, avendo a disposizione i sali ammonici delle sostanze seguenti:

CN	CN	$CONH^2$	$COOC^2H^5$
|	|	|	|
C = NOOH	C = NOOH	C = NOOH	C = NOOH
|	|	|	|
$CONH^2$	$COOC^2H^5$	$CONH^2$	$COOC^2H^5$
ac. fulminurico	Etere nitrocianacetico	nitromalonamide	Etere nitromalonico

ho voluto determinare la conducibilità di questi sali perchè, come si rileva dalle formule sopra riportate, essi presentano tutte le combinazioni possibili (eccettuata quella —CN e —CN e quella —$CONH^2$ e —$COOC^2H^5$ corrispondenti a prodotti non ancora conosciuti) nelle quali due dei tre sostituenti —CN, —$CONH^2$ e —$COOC^2H^5$ possono saturare le due valenze libere del carbonio centrale >CNOOH. Si sono adoperati i sali ammonici perchè si avevano a disposizione e perchè non era possibile operare con gli acidi corrispondenti non avendo potuto preparare ancora allo stato di purezza assoluta l'etere nitrocianacetico ed essendo insolubile l'etere nitromalonico.

Nella tabella che segue sono riportate le conducibilità molecolari di questi sali confrontate a quelle del nitrato ammonico.

	Nitrato d'ammonio	Fulminurato d'ammonio	Sale ammonico dell'etere nitrocianoacetico	Sale ammonico della nitromalonamide	Sale ammonico dell'etere nitromalonico
V	μ	μ	μ	μ	μ
32	126,0	108,4	103,3	98,9	94,9
64	143,1	113,8	106,6	103,0	98,6
128	148,0	116,1	109,6	106,7	101,8
256	151,5	117,0	112,3	111,3	106,0
512	158,3	123,7	115,6	115,5	110,5

L'esame dei valori riportati (vedi anche fig. 2 dove sono riportate le curve segnate dai valori di μ) indica chiaramente che

FIG. 2

la conducibilità delia sostanza varia sensibilmente col variare del modo nel quale due a due i tre gruppi $-CN$, $-CONH^2$ e $-COOC^2H^5$ possono saturare le due valenze del carbonio centrale $H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-NO^2$, dell'acido fulminurico.

Così la conducibilità va aumentando progressivamente se ai due gruppi sostituenti $-COOC^2H^5$ e $-COOC^2H^5$ sono sostituiti rispettivamente i gruppi $-CONH^2$ e $-CONH^2$, $-CN$ e $-COOC^2H^5$ $-CN$ e $-CONH^2$.

La ricerca delle cause che fanno aumentare la conducibilità elettrica di una sostanza quando al gruppo $-COOC^2H^5$ è sostituito il gruppo $-CONH^2$ e a questo il gruppo $-CN$ sarà oggetto di uno studio ulteriore.

IH.

Azione dell'ammoniaca alcoolica sull'etere nitrocianacetico in tubo chiuso a 140°

gr. 3 di sale ammonico dell'etere nitrocianacetico sono messi con 15 cc. di alcool assoluto in un tubo di vetro. Si fa passare sulla sospensione una corrente di ammoniaca secca per alcuni minuti fino a soluzione. Si chiude il tubo e si tiene per 4 e 5 ore a circa 140°. Il liquido brunastro contenuto nel tubo viene poi versato in un becker aggiungendo acqua e facendo bollire con carbone animale. Si filtra e si evapora il filtrato fino a cristallizzazione. La sostanza viene poi purificata per ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente in presenza di circa $^1/_{10}$ del suo volume di acido cloridrico concentrato.

Il rendimento è generalmente scarso, di circa il 10 $^0/_0$: rare volte ha superato il 20 $^0/_0$. Inoltre molti tubi si rompono, cosicchè avendo avuto a disposizione relativamente poco sale ammonico dell'etere nitrocianacetico non ho bene potuto determinare le migliori condizioni per la sua preparazione ed ho potuto disporre di poca sostanza per lo studio. Sembra necessario che l'alcool debba essere assoluto e che la quantità di ammoniaca non debba essere eccessiva.

La sostanza è poco solubile in acqua specialmente in presenza di acido cloridrico e ancor meno in alcool, insolubile negli altri

solventi. Cristallizza dall'acqua in forma di microscopiche piumette.

Fonde a circa 237° carbonizzandosi.

Ha reazione neutra.

La sua soluzione acquosa non precipita nè con nitrato d'argento, nè con acetato di piombo. nè con cloruro mercurico, nè con cloruro di bario, nè con acetato di rame. Con cloruro ferrico dà una colorazione gialla che diventa aranciata con l'ebollizione.

Analizzata ha dato i seguenti numeri:

Gr. 0,2530 di sostanza hanno dato gr. 0.3004 di CO^2 e gr. 0,1342 di H^2O.

$$C\ \%_0 = 32.37$$
$$H\ \text{»} = 5.93$$

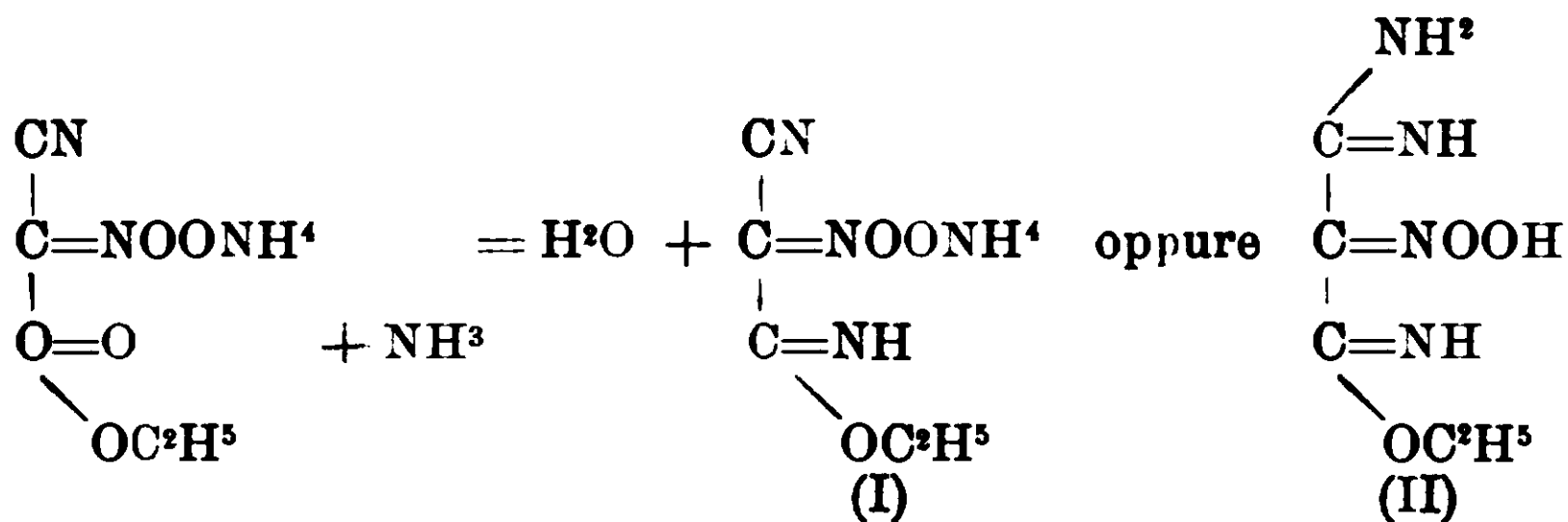
Gr. 0,1252 di sostanza hanno dato 33 cc. di N alla t. di 16° e alla p. di 756 mm. di Hg.

$$N\ \%_0 = 30,82$$

Calc. per $C^5N^4O^3H^{10} + {}^1/_2 H^2O$: C $\%_0 = 32,78$; H $\%_0 = 6,01$; N $\%_0$ 30,60

Trovato: C $\%_0 = 32,37$; H $\%_0 = 5,93$; N $\%_0$ 30,82

In base alle condizioni della sua preparazione e ai risultati analitici io ho posto in discussione le due seguenti formule:

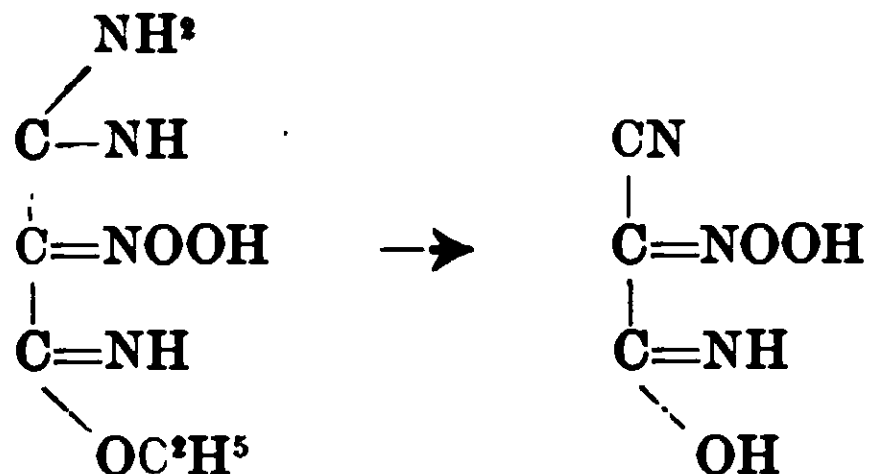
```
                                                              NH²
                                                             /
CN                          CN                              C=NH
|                           |                               |
C=NOONH⁴        = H²O  +    C=NOONH⁴        oppure          C=NOOH
|                           |                               |
C=O         + NH³           C=NH                            C=NH
 \                           \                               \
  OC²H⁵                       OC²H⁵                           OC²H⁵
                              (I)                             (II)
```

Il fatto che la sostanza non si altera in presenza di acido cloridrico non esclude la prima formola di sale ammonico, perchè anche i sali ammonici dell'etere nitrocianacetico e dell'acido fulminurico cristallizzano inalterati in presenza di acido cloridrico, appunto perchè sali di acidi forti. Era dunque necessario determinare la conducibilità elettrica della mia sostanza.

Si trovò $\mu = 67,8$ per $\nu = 256$,

Essendosi dunque la sostanza dimostrata così poco conduttrice, essa non poteva essere considerata come un sale di un acido forte

capace di esistere in presenza di acido cloridrico concentrato. Ho ritenuto quindi più probabile che al nuovo prodotto debba assegnarsi la seconda formula di struttura.

I miei tentativi di giungere da questa sostanza alla forma iminoidrinica dell'acido fulminurico eliminando l'ammoniaca addizionata al cianogruppo e saponificando l'osaietile non sono ancora riusciti.

$$\begin{array}{l} \quad NH^2 \\ \;/ \\ C{-}NH \\ | \\ C{=}NOOH \\ | \\ C{=}NH \\ \;\backslash \\ \quad OC^2H^5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}NOOH \\ | \\ C{=}NH \\ \;\backslash \\ \quad OH \end{array}$$

Trattando la sostanza con la quantità calcolata di soda (1 mol. per 1 mol.) si sviluppa ammoniaca, ma il liquido si imbrunisce nè ancora mi è stato possibile isolare alcunchè di definito dai prodotti della reazione.

Portici, Stazione chimico-agraria, agosto 1911.

L'etere esafosforico dell'inosite.

Nota I di A. CONTARDI.

(Giunta il 26 novembre 1911).

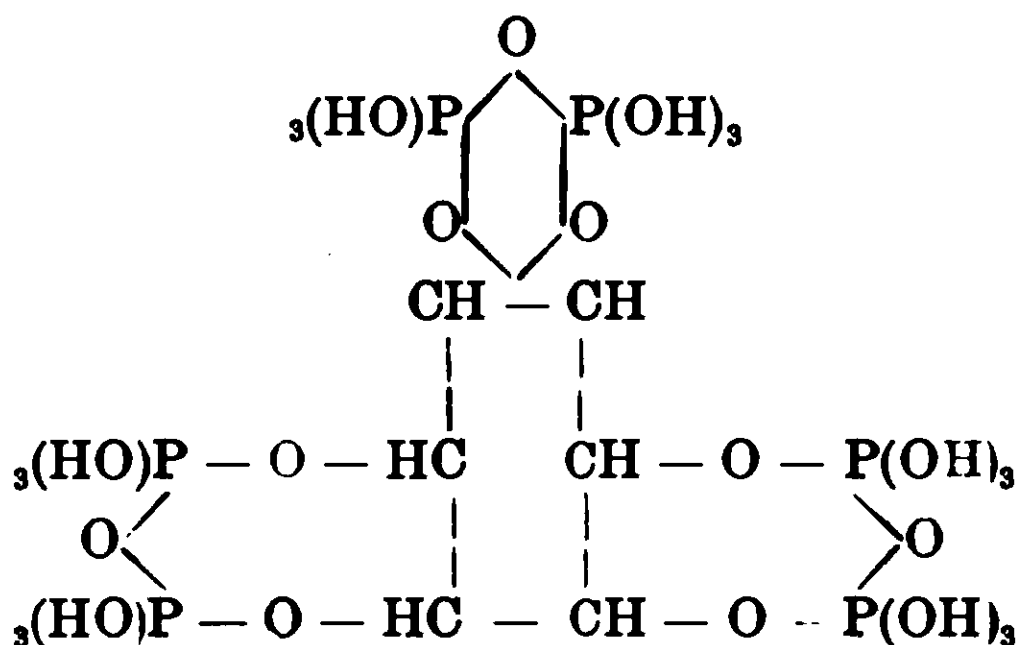
Il Pfeffer nell'anno 1872 aveva riscontrato nei globoidi inclusi nei granuli di aleurone un sale doppio di calcio e magnesio di un acido fosfoorganico, ed aveva affidato lo studio chimico dell'aggruppamento organico all'amico suo Brandau: la quantità di prodotto che allora si era potuta preparare era così esigua da non poter condurre coll'esperimento a conclusioni sicure. Secondo il Pfeffer però, senza che la sua opinione fosse basata su dati di fatto, l'acido fosfoorganico doveva avere in sè qualche nucleo simile a quello degli zuccheri ed egli chiamò tale acido: « zukerphosphorsäure ». Più tardi, nell'anno 1894 [1], il Palladin estrasse la stessa sostanza dai semi di *sinapis nigra* e, senza che egli po-

[1] Zeitschrift f. Biolog. 1894, pag. 191.

nesse in maggior luce la costituzione di questo composto, trovava che quantunque contenesse azoto (?), non dava le reazioni generali degli albuminoidi e verificava che questa sostanza disciolta in acido acetico riprecipitava per riscaldamento: separò il prodotto in questione dalla veccia e lo ritenne presente nella massima parte dei semi. Maggior luce sparsero sulla natura di questo prodotto gli studii di Schultze e del Winterstein apparsi nel 1896 ([2]). Specialmente quest'ultimo autore ([3]) risolveva la parte più difficile del problema dimostrando che questo composto per idrolisi si scindeva in inosite ed acido fosforico; egli poi riteneva che l'acido fosfoorganico non fosse altro che un etere fosforico dell'inosite, e precisamente che una molecola di inosite fosse unita con una molecola di acido fosforico. Però constatava egli stesso che la quantità di fosforo che si trova all'analisi, distruggendo la sostanza organica con nitro, era assai superiore a quella che importerebbe il calcolo teorico per l'etere monofosforico. Negli anni successivi lo studio del composto fosfoorganico venne pressochè abbandonato o per lo meno limitato alla ricerca nei varii semi di diverse piante. Solo nel 1900 il Posternak ([4]), perfezionato il metodo di estrazione, ne potè studiare più a fondo le proprietà e fu condotto a concludere ([5]) che il composto doveva ritenersi come un estere di un isomero alcoolico dell'aldeide formica, isomero incapace di esistere allo stato libero, ma suscettibile di polimerizzarsi allo stato nascente in inosite ordinaria. Il Posternak chiamò il sale di calcio e magnesio dell'acido fosfoorganico « Fitina ». Da questo momento lo studio del composto fosforato venne ripreso da un grandissimo numero di autori, citerò fra essi il Patten, l'Hart e Iordan ([6]) che, accettata l'ipotesi del Posternak sulla costituzione, si dedicarono specialmente allo studio delle funzioni che il composto fosforato ha nell'organismo. Nel 1907 Neuberg e Brahn ([7]) emisero l'ipotesi che la fitina del Posternak fosse un derivato dell'acido fosforico

([2]) Zeitschrift f. Physiol. Chem. 22, pag. 90.
([3]) Berichte der Chem. Gesel. 30, pag. 2299.
([4]) Revue Gén. de Botanique XII, pag. 5, 1900.
([5]) Comp. Rend. Voi. 137, pag. 202, 337, 439.
([6]) Bulletin New-Yorch Agricoltural Experiment Station Geneva 1903-1906.
([7]) Biochem. Zeitschrift 5 pag. 443, 1907.

coll'inosite e precisamente un estere, e basandosi sui dati analitici dati dal Posternak stesso, davano la formula di costituzione seguente:

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & & & O & & & \\
 & & {}_3(HO)P & & P(OH)_3 & & \\
 & & O & & O & & \\
 & & CH & - & CH & & \\
 & & | & & | & & \\
{}_3(HO)P - O - & & HC & & CH & - O - & P(OH)_3 \\
O\langle & & | & & | & & \rangle O \\
{}_3(HO)P - O - & & HC & - & CH & - O - & P(OH)_3
\end{array}
$$

ed ammettevano anche la possibilità che questo acido potesse forse contenere minor quantità di acqua di quella data dall'analisi.

Nello stesso anno il Suzuki, Yoshimura ed il Takaishi ([1]) riprendendo gli studii sulla fitina, scopersero nei semi stessi un'enzima capace di scindere il composto fosfoorganico in inosite ed acido fosforico, e dimostrarono che altri enzimi sono capaci di una simile scissione, così la pepsina, la tripsina, e la diastasi. Il Neuberg di nuovo nello stesso anno ([2]) dimostrava che la fitina distillata con acido fosforico concentrato dà furfurolo, come pure si ottiene furfurolo se si distilla nelle stesse condizioni l'inosite. Gli esteri della formaldeide acido ossimetilensolfonico, sotto forma del suo sale sodico, e il solfato di metilene trattati nello stesso modo con acido fosforico danno solo traccie di questo prodotto. Il Winterstein nel dicembre del 1908 ed io nel Gennaio deil'anno successivo ([3]) dimostrammo che anche gli alcali saponificano la fitina. A poco a poco erano cadute tutte le ragioni che indussero il Posternak alla sua formula di struttura. Mancava solo ancora la sintesi diretta dall'inosite e dall'acido fosforico. Io riuscii ad ottenere ([4]), sebbene con scarso rendimento, l'acido dei semi delle piante riscaldando inosite pura con acido fosforico concentrato ad un temperatura di 140°-160°. In seguito feci reagire lo stesso acido su altri alcoli

([1]) Bulletin of the College of Agriculture Tokio Imp. University 7, 503, 1907.

([2]) Biochem. Zeitschrift IX, pag. 559, 1908.

([3]) Rendic. Regia Acc. dei Lincei, voi. XVIII, pag. 64, 1909.

([4]) Rendic. Regia Acc. dei Lincei, vol. XIX, pag. 23, 1910.

polivalenti e su altri idrati di carbonio [1] e brevemente ne descrissi le proprietà. Il Carré [2] asserisce che gli eteri da me descritti non sono altro che una miscela degli alcooli corrispondenti o dei loro prodotti di decomposizione con acido fosforico ed una piccola quantità di fosfato monobaritico. Questa nota tratterà dell'etere esasforico dell'inosite. Faccio innanzi tutto osservare che il Carré si mantiene in questa eterificazione a temperatura inferiore a quella da me prescritta, infatti egli riscalda a 130° mentre io dissi allora che l'eterificazione, nelle condizioni fisiche da me scelte, non incomincia che a 140°. Rifeci l'operazione nelle medesime condizioni ed, *operando sullo stesso quantitativo*, arrivai a risultati identici: ottenendo come prodotto finale della reazione non una sostanza nera come egli descrive, ma un prodotto colorato in bruno, trasparente, simile alla colofonia fusa. Con leggiere modificazioni nelle condizioni fisiche della reazione son riuscito a rendere quantitativa la sintesi di questo acido.

Descriverò brevemente una di queste preparazioni che furono parecchie volte ripetute sempre con ottimo risultato. In un piccolo pallone a distillazione frazionata vennero introdotti gr. 23,815 di acido fosforico della densità 1,7, di cui il titolo, determinato ponderalmente, era 86.3 % di acido fosforico. All'acido venne aggiunta la quantità calcolata di inosite anidra, purissima gr. 6.286. Il palloncino era chiuso da un tappo di gomma dal quale passava un tubo di vetro capillare di diametro interno così piccolo da permettere l'estrazione dell'aria, con una buona pompa ad acqua, pur rimanendo aperta l'altra estremità del capillare, fino a 20 mm. di mercurio. Dal tubo di efflusso del palloncino si praticava il vuoto, si congiungeva l'estremità libera del capillare con una sorgente di anidride carbonica secca e si riscaldava la miscela contenuta nel pallone ed attraversata dall'anidride carbonica alla temperatura di 120-130°, salendo lentamente colla temperatura: in queste condizioni si manteneva per due o tre ore, indi si lasciava discendere la temperatura a 120° e vi si rimaneva fino a peso costante.

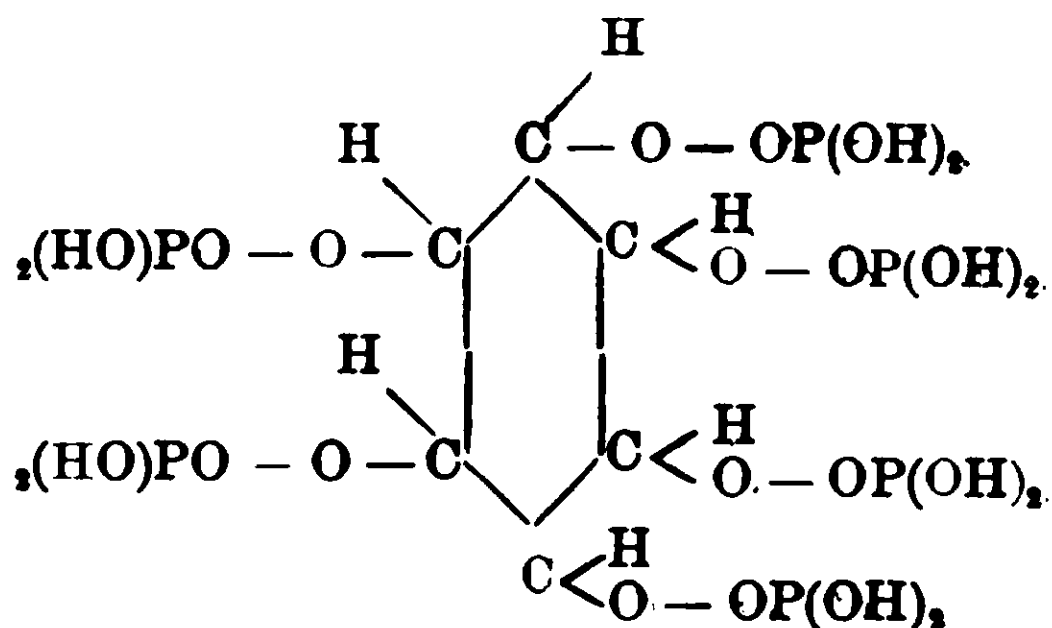
[1] Rendic. Regia Acc. dei Lincei, vol. XIX, pag. 823, 1910.

[2] Bull. de la Soc. Chim. de France IV serie, tomi IX e X, pag. 195, 1911.

La perdita in peso trovata nel caso sopracitato era di gr. 7 mentre il calcolato teorico sarebbe stato di gr. 7,055.

Il prodotto ottenuto in questo modo è uno sciroppo densissimo, del colore dell'ambra, che nell'acqua si scioglie dando un liquido limpido e se diluito incoloro, facilmente solubile nell'alcool pochissimo nell'etere, in tutte le proprietà identico all'acido fosfoorganico dei semi delle piante. Se raffreddato non cristallizza anche innestato con cristalli di acido fosforico. Anzi disciolto nell'acido fosforico cristallizzato $[(PO_4H_3)^2 + H_2O]$ e determinato il peso molecolare, introducendo nel calcolo la costante K proposta dal Falciola [1], si hanno dei valori che si aggirano intorno al 400.

Il prodotto della reazione tra inosite ed acido fosforico è precisamente, se preparato in queste condizioni, l'etere esafosforico di questo zucchero ciclico ed ha la formula:

```
                        H
                       /
              H       C — O — OP(OH)₂
               \    /   \       H
₂(HO)PO — O — C          C <
                |         |     O — OP(OH)₂
              H |         |
               \|         |     H
₂(HO)PO — O — C          C <
                 \      /       O — OP(OH)₂
                    C <  H
                         O — OP(OH)₂
```

Tale formula venne per la prima volta data dal Suzuki e Yoshimura [1] e da essi fu erroneamente attribuita al Posternak.

A dimostrare errata l'osservazione del Carrè valgano i seguenti fatti:

Si pesarono gr. 6,259 di acido fosforico della concentrazione sopradetta e, mescolati colla corrispondente quantità di inosite si sottoposero all'eterificazione nel modo sopradescritto. Il prodotto della reazione, sciolto in acqua venne portato al volume di un litro (sol. A).

a) — Si titolarono 50 cc. di questa soluzione secondo il metodo proposto dal Carrè [2] di confronto con un'identica quantità

[1] Rendiconti della Società Chimica Italiana, serie II, vol. II, fasc. IX pag. 268.

[2] Loco citato.

[3] Annales de chimie et de physique. Tome V, serie 8, pag. 347-348, 1905.

di una soluzione di acido fosforico puro e dello stesso titolo (sol. B) e di confronto anche con una soluzione contenente le stesse quantità di acido fosforico ed inosite non sottoposte ad eterificazione (sol. C.).

Riporto le medie di parecchie determinazioni:

Indicatori	Soluz. A Etere esafosforico	Soluz. B Acido fosforico	Soluz. C Acido fosforico ed inosite
Eliantina	NaOH N/10 cc. 25,4	NaOH N/10 cc. 26,6	NaOH N/10 cc. 26,6
Fenolftaleina	» » 50,1	» » 53,3	» » 53,2
» e $CaCl_2$	» » 67	» » 74,2	» » 74,8

Secondo il Carré la quantità di acido fosforico che scompare all'analisi volumetrica usando l'eliantina come indicatore indica la quantità di trietere formatosi. La differenza fra la quantità di acido trovato al viraggio coll'eliantina e quella colla ftaleina corrisponde alla proporzione del dietere, ed infine la differenza fra la quantità di acido trovato col viraggio alla ftaleina e quella col viraggio alla ftaleina dopo aggiunta di cloruro di calcio dà il monoetere.

b) — Dalla stessa soluzione dell'etere inositfosforico (sol. A) vennero prelevati 200 cc. e furono saturati con barite titolata: occorsero gr. 1,5 di bario per ottenere alla fenolftaleina reazione leggermente alcalina. Il precipitato ottenuto venne raccolto su filtro, lavato a più riprese con tre litri di acqua bollente, le acque madri e di lavaggio furono concentrate a secco a bagno maria, riprese con nuova acqua calda, rifiltrate e di nuovo portate a secco. Le stesse operazioni e nelle identiche proporzioni vennero eseguite sul liquido C. Il residuo del filtrato della prima neutralizzazione pesava gr. 0,050 di cui gr. 0,033 rimasero come residuo fisso alla calcinazione: la parte volatile era quindi di gr. 0,017. Il residuo del liquido proveniente dalla precipitazione della soluzione C ammontava, seccato a 100°, a gr. 0,358 di cui gr. 0,030 rimasero come ceneri, cioè dei gr. 0,338 di inosite presenti se ne riottennero gr. 0,328. Quest'ultima operazione sulla soluzione C venne eseguita per puro scrupolo qualora si pensi che preparai più di 800 grammi di inosite neutralizzando con ossido idrato di bario la miscela di

acido solforico, fosforico ed inosite che si ottiene dalla saponificazione della fitina naturale (Vedi anche Patten Harte Jordan) [1].

c) — Il precipitato, ottenuto neutralizzando con barite la soluzione acquosa dell'etere fosforico, venne bollito con una soluzione diluitissima di acido acetico, per togliere le piccole quantità di carbonato di bario formatesi durante la neutralizzazione. Il precipitato raccolto su filtro, lavato ed essicato a peso costante a 100°, dimostrò essere il sale di bario dell'etere esafosforico dell'inosite contenente tre molecole di acqua che perde assai lentamente a 110° nel vuoto. La neutralizzazione di altra porzione dello stesso liquido con ossido di magnesio condusse al sale di magnesio dell'acido fosfoorganico contenente esso pure tre molecole di acqua che perde con estrema difficoltà.

Se ad una porzione di questa soluzione A si aggiunge il reattivo triplo si ottiene un precipitato bianco amorfo. esso perde nell'essicamento a 100° buona parte dell'acqua ed anche dell'ammoniaca ed a 110° rimane un sale doppio di magnesio ed ammonio che reagisce acido alla fenolftaleina.

d) Se una porzione della soluzione acquosa dell'etere si neutralizza con soda caustica indi si aggiunge nitrato d'argento, si ottiene un precipitato bianco di sale d'argento, che annerisce facilmente se esposto umido alla luce, invece è abbastanza stabile se esposto quando è perfettamente asciutto. Una soluzione nitrica abbastanza concentrata dell'acido per aggiunta di molibdato ammonico precipita in bianco, il precipitato bianco fioccoso bollito a lungo si trasforma nel precipitato giallo caratteristico di fosfomolibdato d'ammonio.

e) Se si titola l'acido inositesafosforico con acetato d'uranio si ottiene la metà del fosforo realmente presente.

Si aggiunsero a cc. 5 di una soluzione di questo acido, che conteneva prima dell'eterificazione al dosaggio con acetato uranilico gr. 0,0162 di fosforo per cc., una soluzione di acetato ammonico in acido acetico diluito secondo Pincus nella proporzione di 20 cc.: indi a caldo si titolarono colla soluzione uranilica corrispondente a 0,005 di P_2O_5 per cc., si determinarono così presenti gr. 0,00793 di fosforo per cc.

[1] Loco citato.

La soluzione acetica del sale di calcio, bario, magnesio o sodio, anche senza l'aggiunta dell'acetato ammonico, conduce allo stesso risultato.

L'acido libero non può essere titolato direttamente senza l'aggiunta di acetato ammonico, poichè dopo l'introduzione di poche goccie di acetato di uranio si ha al tocco un leggero precipitato rosso mattone col ferrocianuro potassico, precipitato che non aumenta fino a tanto che non si è aggiunto tanto sale di uranio quanto corrisponde ad un sesto del fosforo totale realmente presente. Se arrivati a questo punto si aggiunge acetato ammonico od un acetato alcalino e si porta all'ebullizione, l'eccesso di sale di uranio scompare e ricompare solo dopo che si è introdotta la quantità di acetato di uranio corrispondente alla titolazione ordinaria dell'acido fosfoorganico.

Praticamente a cc. 5 di una soluzione di acido fosfoorganico si aggiunse la solita soluzione uranilica, e subito dopo l'aggiunta delle prime goccie si notava al tocco un leggero precipitato rosso che per intensità si manteneva costante finchè furono aggiunti 11 cc. della soluzione di uranio: si scaldò il liquido da 60° all'ebullizione e si aggiunsero 20 cc. della soluzione di acetato ammonico, occorsero allora altri 17,5 cc. di soluzione uranilica perchè si manifestasse l'eccesso del sale di uranio. Lo stesso comportamento ha l'acido fosfoorganico dei semi, come del resto aveva già notato in parte lo Starkenstein [1].

f) Si eterificarono nel solito modo gr. 23,815 dello stesso acido fosforico, densità 1,7, con gr. 6,824 di inosite anidra: ad eterificazione compiuta si portò il tutto con acqua a 300 cc., e quindi si riscaldò in autoclave con 20 gr. di acido solforico concentrato ad una temperatura di 160-180° per 8 ore. Trattando il prodotto della reazione come nella mia memoria citata [2] si ebbero, dopo evaporate le acque madri e di lavaggio, gr. 6,152 di inosite anidra pura.

Il carbonio adunque contenuto è tutto sotto forma di inosite.

g) — In un palloncino a distillazione frazionata con tappo a smeriglio di vetro e identico per tutto il resto a quello descritto in principio, vennero introdotti gr. 6,259 di acido fosforico, densità

[1] Biochem. Zeitschrift Vol. XXX pag. 64, 1910.

[2] Loc. cit.

1,7, e gr. 3,967 di esaacetilinosite fondente a 211°. L'eterificazione venne eseguita in corrente d'idrogeno ad una temperatura di 133-135°. Il gas mescolato coi vapori dell'acido acetico veniva guidato attraverso potassa titolata. L'eliminazione delle ultime porzioni di acido acetico venne fatta, per quanto è possibile, coll'aiuto del vuoto. Si titolarono così nel distillato gr. 3,280 di acido acetico svolto anzichè gr. 3,308, dati dal calcolo teorico. L'acido fosforico cristallizzato ed anche l'anidro spostano l'acido acetico dell'acetilinosite e danno l'etere esafosforico corrispondente. Quantunque in questi casi il prodotto di reazione sia colorato più intensamente, se l'eliminazione dell'acido acetico venne fatta lentamente e nel modo più completo possibile, i dati analitici sono entro i limiti di errore del calcolato teorico.

Dei fatti sopra esposti risulta:

I. — Che il metodo del Carrè per la titolazione dell'acido fosforico eterificato non si presta per l'etere esafosforico dell'inosite.

II. — Questo zucchero ciclico trattato nelle proporzioni di una molecola con sei molecole di acido fosforico, si eterifica completamente

III. — Il prodotto di reazione neutralizzato con magnesia o barite si trasforma in sostanza insolubile in acqua e tutto il carbonio rimane nel precipitato.

IV. — L'acido fosforico libero scompare ed al suo posto si trova un acido fosfoorganico che, entro un certo limite, gode di proprietà analoghe a quelle dell'acido fosforico, per altre proprietà invece si scosta completamente.

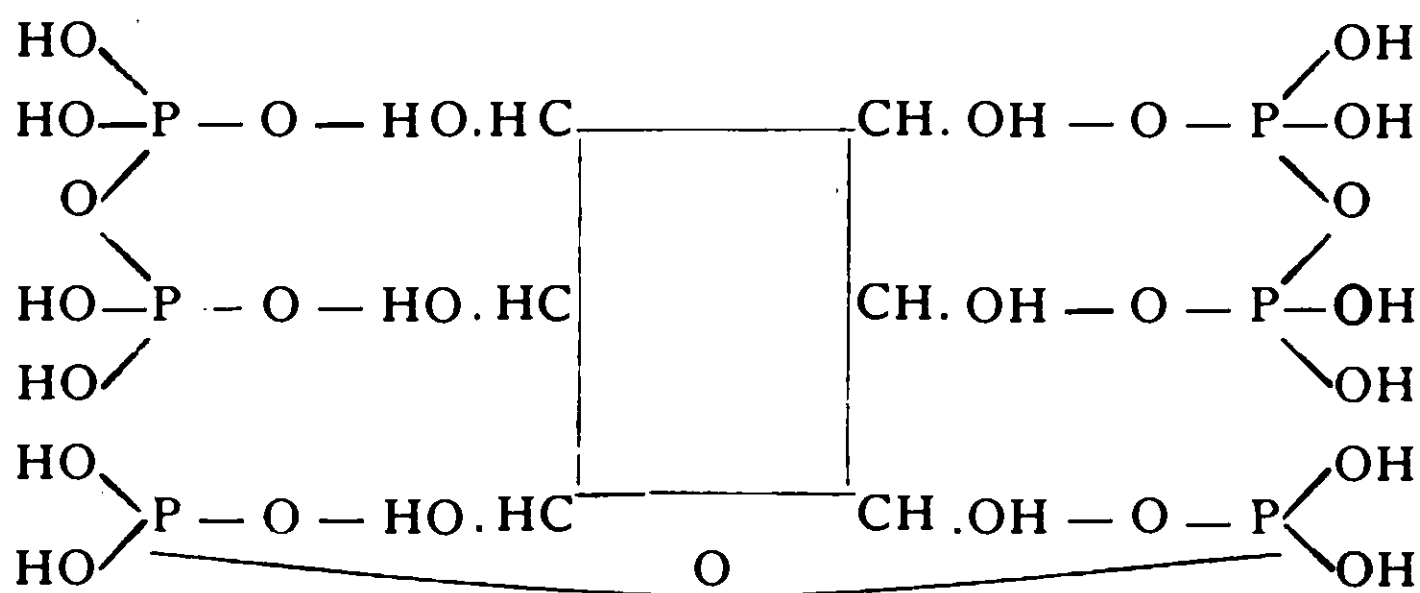
V. — L'acido fosfoorganico deve contenere verosimilmente almeno sei atomi di fosforo per ogni molecola poichè in un dosaggio speciale svela presente solo un sesto del fosforo che in realtà contiene.

VI. — Tutto il carbonio si trova ancora sotto forma di inosite.

VII. — Non può l'acido fosfoorganico dei semi essere un derivato dell'acido pirofosforico poichè esso si può facilmente ottenere facendo reagire l'acido fosforico anidro sopra l'esaacetilinosite.

Lo Starkenstein, nel novembre 1910, basandosi sul fatto che la

titolazione dell'acido fosfoorganico col sale di uranio dà solo la metà del fosforo contenuto, che i sali di argento sono bianchi, che il reattivo triplo dà un sale doppio di magnesio e di ammonio e non fosfato ammonico magnesiaco ecc. [1] ritenne che l'acido fosfoorganico avesse la seguente costituzione:

```
HO\                                                  /OH
HO—P — O — HO.HC————————————CH.OH — O — P—OH
  O/            |              |              \O
   \            |              |              /
HO—P — O — HO.HC|              |CH.OH — O — P—OH
HO/             |              |              \OH
HO\             |              |              /OH
   >P — O — HO.HC‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾CH.OH — O — P<
HO/———————————————— O ————————————————————————\OH
```

cioè esso sarebbe un composto di addizione dell'acido pirofosforico colla inosite. In quanto riguarda i dati analitici dell'acido libero ottenuto dai semi si deve osservare che, se è difficile avere un prodotto privo di metalli alcalini e terrosi per la natura stessa delle basi con cui è nella pianta unito l'acido fosfoorganico e per la facilità grandissima che esso ha di dare non solo sali doppi ma anche sali di addizione specialmente coi sali rame, più difficile ancora è la preparazione di un prodotto che sia privo di altri acidi estranei sia fissi che volatili basta provare l'acido acetico per esempio. Ora la presenza di piccole quantità di acidi estranei implica l'impossibilità di ottenere prodotti anidri, perchè il riscaldamento alla temperatura alla quale l'acido fosfoorganico perderebbe l'acqua ancora trattenuta, produce la parziale decomposizione del prodotto in esame. Tenendo conto di questi fatti, e basandosi in parte sulle esperienze del Patten e Hart e su quelle più recenti delle Starkenstein, ma più di tutto cercando di evitare la presenza di acidi estranei nel prodotto da analizzare, ebbi da un preparato naturale i seguenti risultati:

Sostanza (seccata a 120° in corrente di idrogeno — gorgogliante nello sciroppo — alla pressione di mm. 20 di mercurio) gr. 0,668 diede gr. 0,268 di CO_2, e gr. 0,180 di H_2O: gr. 0.205, distrutta la sostanza organica, diedero gr. 0,206 di pirofosfato di magnesio.

[1] Loco cit.

Calcolato per $C_6H_{18}O_{24}P_6$: C 10,90 %; H 2,72 %; Ph 28,18 %

Trovato: C 10,69 %; H 2.99 %; Ph 28,04 %

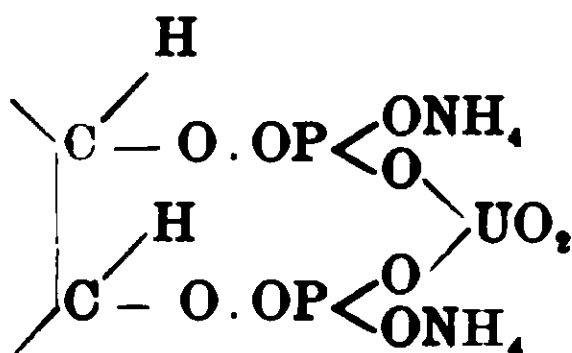
Analizzato un prodotto sintetico seccato nello stesso modo si ottenne:

Sostanza gr. 0.807 diede gr. 0,120 di CO_2, gr. 0,079 di H_2O: gr. 0,311 dopo distrutta la sostanza organica diede gr. 0,3125 di pirofosfato di magnesia.

Calcolato per $C_6H_{18}O_{24}Ph_6$: C 10,90 %; H 2,72 %; Ph 28,18 %

Trovato: C 10,69 %; H 2,84 %; Ph 28,00 %

Del resto, pur avendo constatati veri i dati dello Starkenstein, non credo che essi possano essere in contraddizione colla formola più sopra scritta e dalla quale risulterebbe che l'acido fosfoorganico dei semi sia l'etere esafosforico dell'inosite. Le anomalie riscontrate nella titolazione col sale di uranio per esempio si spiegano benissimo qualora si ammetta che l'acido libero in soluzione acetica formi col sale uranilico un composto solubile non senza azione sul ferrocianuro potassico e che contenga un solo gruppo UO_2 per i sei gruppi PO_4H_2: l'aggiunta di un acetato alcalino trasforma questo composto in un sale doppio triuranilesaammonico e sodico insolubile o poco solubile

```
       H
      /
  \C/— O.OP<ONH4
   |        O\
   |  /H      >UO2
   |/       O/
  /C — O.OP<ONH4
```

Così si comprende come una metà solo del fosforo possa venire titolata, coi calcoli impiegati per l'acido fosforico puro. In quanto poi al colore del sale di argento non si può a priori stabilire che esso debba essere giallo piuttosto che bianco perchè non siamo più di fronte ad acido fosforico ma ad un acido fosforo-organico.

Il comportamento poi verso il molibdato di ammonio, di dare cioè in soluzione piuttosto concentrata un precipitato bianco, è comune anche ad altri acidi fosfoorganici per esempio in modo marcatissimo all'acido trifosfoglicerico di cui mi occuperò in un'altra nota.

Laboratorio di Chimica Agraria della R. Scuola Superiore di Agricoltura.

Ricerche sui seleniti asimmetrici

Nota di L. MARINO e V. SQUINTANI (1)

(Giunta il 27 novembre 1911).

Per azione dell'acido selenioso sul biossido di piombo uno di noi (2) ottenne un sale $Pb_2Se_2O_7$ che per le considerazioni allora esposte doveva ritenersi come derivante dall'acido selenioso asimmetrico.

È questo l'unico dato sperimentale che autorizza a ritenere come probabile la formola tautomere asimmetrica per l'acido selenioso, se si prescinde dalla incidentale osservazione di E. Divers e S. Hada (3) i quali avendo ottenuto etilselenito di ammonio da ammoniaca alcoolica e soluzione alcoolica di anidride seleniosa accennarono che il loro composto per il modo di formazione e per le proprietà rassomigliava ail' etilsolfito di ammonio di costituzione solfonica.

Poichè nel caso dell'acido selenioso la forma stabile è quella simmetrica ci sembra che altri dati sull'esistenza dei derivati della nuova forma tautomera si posson solo ottenere dallo studio di quei composti del selenio nei quali esiste preformato il gruppo SeO_2

Allo scopo quindi di proseguire in questa direzione la nostra ricerca abbiamo fatto reagire l'anidride seleniosa sulla piperidina ed abbiamo ottenuto un nuovo composto che si presta come prodotto di partenza alla formazione di altri nei quali, date le ricerche finora eseguite, sembra che il gruppo selenonico non sia affatto modificato.

Preparazione del composto $C_5H_{10}NH.SeO_2$.

Quando l'anidride seleniosa si aggiunge alla piperidina in assenza completa di acqua e di altri solventi si ha una assai energica reazione durante la quale le massa resinifica e si precipita selenio rosso. È conveniente quindi procedere nel modo seguente:

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Pisa.

(2) L Marino - Atti R. Accademia dei Lincei 1908.

(3) E. Divers e S. Hada - Chem. Trans. LXXV, 537, 539.

Dieciolti 10 gr. di piperidina purissima in 20-25 cc. di benzolo anidro, si aggiungono dopo raffreddamento con ghiaccio gr. 10 di anidride seleniosa sublimata di recente e perfettamente secca, agitando a brevi intervalli fino a che l'anidride non sia completamente scomparsa. Incomincia subito a formarsi una massa cristallina voluminosa la quale benchè deposta sul fondo lascia vedere nettamente quando la reazione deve considerasi finita.

Il liquido sovrastante si colora dopo varie ore in rosso rubino per traccie di selenio che restano disciolte nel benzolo e tanto più quanto maggiori sono le tracce di acqua che si trovano presenti.

Ad evitare quindi una riduzione è necessario che la piperidina oltre ad essere purissima sia lasciata sul sodio per qualche ora e che l'anidride seleniosa, la quale com'è noto è molto igroscopica venga sublimata con precauzioni speciali affine di assicurarne la perfetta secchezza. Ottenuta per azione dell'acido nitrico sul selenio purissimo l'anidride si scalda nell'apparecchio a sublimazione prima lentamente fino ad eliminazione completa dell'acido nitrico e poi da ultimo più fortemente in corrente di ossigeno. Compiuta la sublimazione si fa passare direttamente una certa quantità di prodotto nel recipiente ben secco ove deve reagire e rapidamente si pesa. Per aggiunta della quantità equimolecolare di piperidina la reazione incomincia subito ed in 8-10 ore è completa.

Si ottiene in definitiva una massa cristallina incolore, la quale lavata per decantazione con benzolo anidro per togliere l' eccesso di piperidina, si raccoglie rapidamente su filtro, e dopo eliminazione del benzolo con etere di petrolio anidro si fa essiccare nel vuoto sull'anidride fosforica. In assenza di traccio di acqua la massa cristallina è perfettamente bianca altrimenti diviene rossiccia per traccie trascurabili di selenio rosso.

Essa è in sommo grado igroscopica ed in presenza di traccie di acqua si ottiene un liquido oleoso che solo in piccolissima parte cristallizza per aggiunta di benzolo anidro e a temperature inferiori a 0°. L'eccesso di piperidina non nuoce e per quanto risulta dalle esperienze finora eseguite il sale deposto ha sempre la stessa composizione.

Per l'analisi si dosò il selenio precipitandolo dalla soluzione

cloridrica con idrazina, il carbonio e idrogeno bruciando la sostanza con cromato di piombo e l'azoto mescolandola con ossido di rame.

Si ebbero consì i seguenti valori:

I. Gr. 0,427 di sostanza diedero di CO_2 gr. 0.4472 e di H_2O gr. 0,2479 (Trov. C % = 28,56 ; H % = 6,44).

II. Gr. 0,4188 di sostanza diedero di Ncc 24,03 (a 0° e 760°).

(Trov. N % = 7,17)

III. Gr. 0,5153 di sost. diedero di Se gr. 0.1945.

(Trov. Se % = 37,76 %)

I valori trovati si allontanano alquanto dai valeri calcolati per la formola $C_5H_{10}NHSeO_2$, ma la differenza è dovuta esclusivamente come risulta dalla costante corrispondenza dei rapporti in numerose analisi, a traccie di acqua che sono inevitabili data la grandissima igroscopicità. Infatti il rapporto tra carbonio e idrogeno è quello dato dalla formola, se si tien conto dell'acqua assorbita, deducibile dalla differenza fra l'idrogeno calcolato e quello trovato. Analogamente i valori per il selenio e l'azoto si corrispondono perfettamente se s'introduce la suddetta correzione.

Per le analisi qui riportate, importando l'acqua il 7,2 % si dedurebbe dai valori ottenuti:

per $C_5H_{10}NH.SeO_2$	I.	II.	III.
C = 30,57	30.71	—	—
H = 5,60	5,60	—	—
N = 7.15	—	7,17	—
Se = 40.35	—	—	40.69

La sostanza fonde a 70-71° (non corr.); ma traccie di acqua possono abbassare il p. f. fino a 64-65°. Fonde in un liquido limpido da cui per raffreddamento cristallizza il composto inalterato.

Insolubile in etere, etere di petrolio, benzolo, è solutilissima in alcool etilico, metilico, acetone. Dalla soluzione in questi solventi si depone lentissimamente selenio rosso, specie se assorbono acqua.

Per ebollizione con alcali distilla piperidina. La soluzione acquosa o alcoolica dà tutte le reazioni dell'acido selenicso.

Un prodotto analogo otteneva per il biossido di zolfo il

Michaelis [1] lasciando all'aria la tionilpiperidina, ottenuta per azione di cloruro di tionile sulla piperidina, ovvero per azione di gas solforoso sulla soluzione eterea di piperidina, prodotto che egli considerava come analogo all'acido tionamminico $NH_2 . SO_2H$ [1] lasciando però indecisa la questione se il gruppo SO_2 è il residuo dell'acido solforoso simmetrico (SO-O) ovvero dell' asimmetrico $(= SO_2)$.

Siccome Schumann [2] ammise che per azione dell' anidride solforosa sull'ammoniaca secca si possono ottenere i tre composti $(NH_3)_2 SO_2$, $NH_3 . SO_2$, $(NH_3)_4 (SO_2)_3$ secondo che prevale l'eccesso dell' una o dell' altra delle due sostanze; e siccome Divers [3] ritenne che nella reazione primaria si formi solo l'amidosolfito di ammonio $NH_2 SO_2 . NH_4$ da cui gli altri due provengono per decomposizione spontanea, abbiamo tentato di modificare le condizioni sperimentali in modo da assicurarci se il prodotto della reazione primaria poteva nel caso nostro essere diverso. Con replicate esperienze abbiamo potuto convincerci che esso è formato sempre da $C_5H_{10}NH\ SeO_2$ e non da $(C_5H_{10}NH)_2SeO_2$. Come abbiamo detto il composto è solubilissimo negli alcooli e si origina molto probabilmente in soluzione l'alchilselenito di piperidina $C_5H_{11}NH\ SeO_2 . OR$ (dove R = radicale alchilico) con struttura asimmetrica. Diciamo molto probabilmente perchè impiegando come abbiamo fatto noi la piperidina in luogo dell' ammoniaca non si giunge come in quest'ultimo caso a separare il composto corrispondente all'etilselenito di ammonio, ma si ottiene invece il prodotto di semplice condensazioue $C_5H_{10}NH . SeO_2$.

Se questo si scioglie infatti nella minor quantità possibile di alcool metilico o etilico anidro, e alla soluzione raffreddata a -10° aggiungiamo etere anidro, si depone lentamente una massa cristallina incolore che lavata con altro etere anidro allo scopo di eliminare l'eccesso di alcool e fatta seccare nel vuoto su anidride fosforica, risulta all' analisi identica per composizione a quella depostasi dalla soluzione benzolica.

(1) Michaelis - Berl. Ber. 28 I. 1015.
(1) Michaelis - Amm. del Chem. *274.* 182 - Schiff. Ibid. *140* - 126.
(2) Schumann - Zeitschi f. anog. Chem. XXIII, 43 (1900)
(3) Divers.

Difatti gr. 0,5316 diedero di Se gr. 0,2050 (determinato nel solito modo). Da qui si ha

Calcolato per		Trovato °/₀
$(C_5H_{10}NH)_2SeO_2$	$C_5H_{10}NHSeO_2$	
Se °/₀ = 28,15	40,35	Se °/₀ = 38,56

La differenza è eselusivamente dovuta anche qui alla straordinaria igrosoopioità del composto.

Da questo risultato analitico non si può però dedurre l'esistenza dell'alchilselenito in soluzione, giacchè potrebbe darsi benissimo ohe la precipitazione del composto $C_5H_{10}NHSeO_2$ per aggiunta di etere anidro sia da ascriversi alla differente solubilità dei due composti. Originandosi l'uno dall'altro per aggiunta di alcool si hanno fenomeni di equilibrio e la massa di alcool sposta nell'un senso o nell'altro la reazio ıe. Noi abbiamo cercato di dimostrare in qualche modo l'esistenza di questo alchilselenito di piperidina e tentammo di ottenere per doppia decomposizione il corrispondente sale di zinco. Mescolavamo a questo scopo soluzioni doppio normali in alcool metilico e etilico anidro del composto $C_5H_{10}NHSeO_2$ con soluzioni alcooliche normali di cloruro di zinco. Il precipitato bianco polverulento formatosi risultò essere del selenito di zinco. gr. 0,90 di sostanza diedero di Se 0,3681 e di ZnO gr. 0,7326 da cui si ha :

Calcolato per $ZnSeO_3$		Trovato
Se °/₀	41,12	40,90
Zn	33,95	33,63

Evidentemente l'alcool deve prendere parte alla reazione; siccome però i rendimenti non sono quantitativi si può supporre che il selenito di zinco non sia il prodotto di una reazione primaria ma provenga invece dalla scissione di qualche complesso instabile e forse anche dallo stesso etilselenito di zinco.

Il nucleo della piperidina non viene alterato quando il composto si scioglie in alcool. Facendo infatti agire la soluzione metilalcoolica di cloruro di platino con la soluzione metilalcoolica del nostro prodotto si depone una massa di cristalli aghiformi che lavati con alcool assoluto e ricristallizzati dall'acqua fondono a 197-198°.

All'analisi si ebbero valori che conducono alla formola del cloroplatinato di piperidina $(C_5H_{11}Cl)_2PtCl_4$

	C	H	N	Pt	Cl
Calcolato	20,68	4,13	4,83	33,68	36,68
Trovato	20,33	4,44	4,90	33,83	36,33

Sebbene le difficoltà sperimentali incontrate non ci abbiano permesso finora di identificare il nuovo acido che dalla reazione con cloruro di platino si origina, essendo esso molto instabile, siamo pur nondimeno riusciti a limitarne la decomposizione per cui sarà ora possibile proseguire lo studio della interessante decomposizione.

Con varie altre sostanze contenenti il gruppo >NH si hanno analoghe condensazioni e queste sono per alcuni aggruppamenti caratteristiche; continueremo quindi in questo senso la ricerca allo scopo di mettere in evidenza le nuove relazioni fra questi composti del selenio e la serie già nota dei corrispondenti derivati dello zolfo.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39.

Ricerche sulla velocità di reazione

Nota I di G. POMA e di B. TANZI

PARTE TEORICA.

In un lavoro recentemente pubblicato uno di noi ([1]) ebbe occasione di studiare in modo sistematico l' influenza dei sali neutri sulla velocità con cui si effettua l'idrolisi dell'etere acetico in soluzione acquosa, in presenza di ioni idrogeno. Il risultato di tale ricerca fu la dimostrazione che entro i limiti degli errori sperimentali l'aumento della velocità di tale reazione, pure dipendendo dalla natura chimica del sale neutro aggiunto, cresce approssimativamente in modo proporzionale con la concentrazione ionica delle soluzioni.

In una serie di lavori pubblicati precedentemente intorno a questo argomento specialmente per opera di S. Arrhenius ([2]) e dei suoi allievi, è tra l'altro risultato che l' aggiunta di quantità non troppo elevate di anelettroliti non ha alcuna influenza sulla velocità di reazione. E' scopo del presente lavoro estendere le ricerche sull'influenza esercitata dalle sostanze estranee sulla velocità di reazione a casi che diversifichino da quelli fin qui studiati sia per la specie delle reazioni chimiche impiegate, come per la natura del solvente nel quale esse avvengono.

In conseguenza di ciò l'argomento che interessa la presente ricerca viene a collegarsi con tutta una numerosissima serie di lavori che riguardano l'influenza esercitata dalla natura chimica del solvente sulla velocità di reazione, tanto nel caso in cui il solvente sia una sostanza pura, come in quello in cui esso risulti dalla mescolanza di due o più sostanze miscibili.

Il primo ad occuparsi dell' argomento fu Menschutkin ([3]) il quale trovò la nota interessantissima regolarità secondo la quale la costante di reazione cresce con la costante dielettrica del solvente.

([1]) Gazz. Chim. Ital. XLI, I, 353, Meddelanden Vetenskapsakad. Nobelinstitut B. 2 N. 11.
([2]) Zeit. physik. Chemie I, 127 - IV, 234, XXXVII, 613.
([3]) Zeit. physik. Chemie VI. 43, 1890.

Dopo di lui, lavorando nella medesima direttiva, Carrara [1] giunse per una reazione analoga a risultati che nel loro insieme confermano quelli avuti precedentemente da Mensohutkin; inoltre assai più recentemente Sagrebin [2] studiò la velocità di eterificazione dell'acido benzolsolfonico convalidando dette regolarità almeno dal lato qualitativo.

Ciò non pertanto si conoscono delle reazioni in cui essa è perfettamente smentita, così p. e. C. Tubant [3] determinò la costante d'inversione del mentone usando successivamente come solvente un gran numero di alcooli e trovò che tale costante cresceva per i termini di ciascuna serie omologa col crescere del numero di atomi di carbonio in essi contenuti, mentre noi sappiamo che la costante dielettrica ed il potere dissociante degli alcooli in tali condizioni generalmente decrescono.

Anche nel caso in cui il solvente sia la mescolanza di due sostanze miscibili troviamo nella letteratura esempi di reazioni che oppostamente risentono del variare della composizione del solvente.

Così abbiamo già visto che S. Arrhenius [4] trovò che piccole aggiunte di non elettroliti non sembrano esercitare alcuna influenza sensibile sulla velocità con cui procedono in ambiente acquoso l'inversione del saccarosio e l'idrolisi dell'acetato di etile, d'altro lato R. Kremann [5] determinando le costanti di saponificazione di parecchi eteri in ambiente alcoolico, dimostrò che l'aggiunta di anche piccole quantità di acqua producono enormi aumenti in tali costanti, Tubant [6] finalmente, per non citare che gli esempi più caratteristici trovò che la costante d'inversione del mentone sciolto in alcool per successive e crescenti aggiunte di sostanze a piccola costante dielettrica come il benzolo, l'etere solforico, il tetracloruro di carbonio, ecc., dapprima diminuisce, ma poi cresce rapidamente sino a raggiungere valori tripli o quadrupli di quelli

(1) Gazz. Chim. Ital. XXIV, 1, 180, 1894.
(2) Zeit. physik Chemie XXXIV, 149, 1900.
(3) Liebig 's Ann. 354, 259, 1907.
(4) Loc. cit.
(5) Sitzungsberichte d. kaiserl. Akad. der Wissenschaft in Wein CXIII, 1904.
(6) Loc. cit.

iniziali, mentre le aggiunte di acqua provocano variazioni della costante in senso perfettamente contrario.

Sarebbe ragionevole ammettere che l'influenza esercitata dall'aggiunta di sostanze estranee sulla cinetica di determinate reazioni chimiche fosse in relazione con le variazioni che tali aggiunte provocano su quelle costanti fisiche del solvente, che sembrano maggiormente influenzare il suo potere dissociante. La esperienza non ha confermato tale aspettativa.

Per citare alcuni dei risultati ottenuti in questa direttiva, diremo che Lineberger ([1]) determinò la costante dielettrica di alcune miscele liquide trovando che essa è generalmente superiore a quella che si calcolerebbe con la regola di miscuglio dalle stesse costanti delle sostanze costituenti le miscele, e che Ehrenhaft ([2]) per una miscela di acetone e di esano trovò che la densità e la costante dielettrica si allontanavano ugualmente dai lavori calcolati con la solita regola di miscuglio, in modo che l'una delle due può ritenersi una funzione lineare dell'altra.

Però le anomalie riscontrate in queste ricerche sono relativamente poco elevate e non permettono di ricavare criteri sicuri nell'interpretazione dei fatti che c'interessano.

Di maggiore importanza è invece il potere dissociante delle miscele liquide, il quale può essere approssimativamente valutato dai valori delle conduttività elettrolitiche equivalenti presentate dalle soluzioni in tali miscele di determinati sali e dai numeri di trasporto che competono agli ioni in cui i sali si scindono. R. Lenz ([3]) determinò i numeri di trasporto degli anioni dell'ioduro e del cromato potassico in alcool etilico acquoso, giungendo alla conclusione che la presenza dell'alcool non ha su di essi alcuna influenza, Bogdan ([4]), Eisenstein ([5]), Roth ([6]), Carrara ([7]), e moltissimi altri dimostrarono invece che numerosi elettroliti forti impartono alle loro soluzioni acquoso-alcooliche conduttività elet-

([1]) Zeit. physik. Chemie XX, 131, 1896.
([2]) Dal Chwolson, Lekrbuch der Physik IV, 1, 363.
([3]) Ref. Wied. Ann. 2, 399.
([4]) Dissertation Berlin 1902.
([5]) Gazz. Chim. ital. 26, I. 119; 37, I 525.
([6]) Am. Chem Journ. XXVIII, 329.
([7]) Zeit. physik Chemie XXXVII, 686.

trolitiche inferiori a quelle che gli stessi elettroliti avrebbero in acqua pura a parità delle altre condizioni, mentre però la presenza dell'alcool fa crescere i valori dei numeri di trasporto degli ioni.

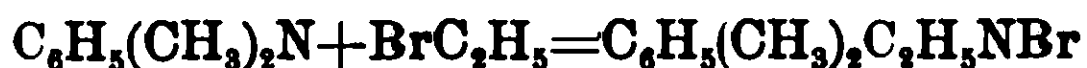
Ricerche sistematiche assai interessanti vennero fatte intorno a questo argomento da Harry Jones (1) e dai suoi allievi; essi usarono una serie di soluzioni acquoso alcooliche a crescente percentuale di alcool. Questi autori sperimentarono così con gli alcooli metilico, etilico e propilico e con vari elettroliti forti come l'ioduro di potassio, quello di stronzio, il bromuro ammonico, il nitrato di litio ecc. ecc. Da queste ricerche è risultato che le conduttività delle soluzioni di questi sali sciolti in varie serie di miscele acquoso-alcooliche diminuiscono col crescere delle concentrazioni dell'alcool, passano per un valore minimo, quindi aumentano senza interruzione fino a raggiungere i valori che corrispondono alle soluzioni fatte negli alcooli assoluti. E' così risultato che la conduttività molecolare della soluzione di un elettrolita in alcool puro è superiore a quella posseduta da una soluzione di uguale normalità fatta in alcool acquoso contenente quantità non eccessive, di acqua (sino a circa il 30 %), per quanto quest'ultima sostanza possegga una costante dielettrica, assai più elevata di quella degli alcooli impiegati. H. Jones, appoggiandosi alla teoria di Dutoit (2) che mette in stretta relazione il potere dissociante dei solventi col loro stato di associazione molecolare, afferma che la mescolanza di due sostanze associate provoca una diminuzione del loro grado di associazione e quindi del loro potere dissociante. Ciò infatti sarebbe confermato, almeno nel caso delle miscele acquoso-alcooliche, dalle ricerche di Zawidzki (3) e di Dolezalek (4) che dimostrano possedere tali miscele tensioni di vapore superiori a quelle calcolate in base alla legge di Raonlt nella sua più generale espressione.

Vedremo più avanti di mettere in relazione quanto abbiamo esposto sino ad ora coi risultati ottenuti nella presente ricerca.

(1) Zeit physik. Chem. XLII, 209.
(2) Bull. soc. chimique de Paris, (3) XIX, 321.
(3) Zeit. physik. Chemie XXXV, 129.
(4) Zeit. physik. Chemie LXIV. 727.

PARTE SPERIMENTALE.

La reazione da noi prescelta per eseguire la nostra ricerca è la seguente:

$$C_6H_5(CH_3)_2N+BrC_2H_5=C_6H_5(CH_3)_2C_2H_5NBr$$

Il prodotto della reazione tra la dimetilanilina ed il bromuro di etile è il bromuro di una base ammonica sostituita, che come i sali aloidi delle basi energiche può essere senza difficoltà rapidamente titolato per via vclumetrica. I solventi impiegati furono inizialmente l'acetone e l'alcool etilico, solventi che essendo dotati di un elevato potere dissociante, permettono alla reazione che in essi avviene di procedere a temperature poco lontane da quelle ambienti con velocità abbastanza elevata.

Il metodo con cui vennero eseguite queste ricerche è analogo a quello generalmente seguito e consigliato da Ostwald [1]. Allo scopo di evitare l'errore derivante dalla evaporazione del bromuro di etile, che avrebbe avuto luogo tutte le volte ohe per eseguire la titolazione del bromo ionico si fosse aperto il recipiente in cu avveniva la reazione, abbiamo adottato il dispositivo di S. Price [2].

La reazione avveniva in un termostato ad acqua tipo Ostwald, mantenuto ad una temperatura di 30° centigradi $\pm$ 0.1°.

La reazione da noi studiata è bimolecolare, essendo però equinormali le concentrazioni da noi impiegate delle sostanze reagenti, la formula rimane semplificata nel modo seguente:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2$$

da cui si rioava facilmente dopo l'integrazione: $K = \frac{x}{at(a-x)}$ in cui t è il tempo in minuti primi, x è il numero di centimetri cubici di una soluzione decimonormale di $AgNO_3$ impiegata per precipitare in cinque centimetri cubioi di soluzione il bromo ionico formatosi al tempo t, ed a il numero di centimetri cubici della stessa soluzione necessari per la precipitazione di tutto il bromo esistente nell'uguale volume di soluzione.

(1) Physiko-Chemische Messuagen. Ostwald, Luther, III Auflage.
(2) Ofvers. af. K. Vet. Akad. Forh, 1899, N. 9, S. 932.

La prima titolazione venne eseguita dopo che la bevutina contenente la soluzione si trovava già da alcune ore in termostato e quindi certamente in equilibrio di temperatura, il tempo corrispondente venne preso come origine dei tempi.

La dimetilanilina ed il bromuro di etile venivano pesati all'ultimo momento e diluiti col solvente in modo da ottenere una soluzione due volte normale di queste sostanze. In ciascuna bevuta venivano rapidamente introdotti 50 cm^3 di tale soluzione, poscia altri 50 cm^3 di liquido costituito, a seconda dei casi, sia dal solvente puro, sia dal solvente contenente quantità determinate dalla sostanza estranea di cui volevamo studiare l'influenza sulle velocità di reazione.

Così facendo venivano a trascurarsi le variazioni di volume dovute alla diluizione; però l'errore che ne conseguiva doveva evidentemente rientrare nei limiti degli errori sperimentali.

Le soluzioni preparate per determinare l'influenza di ciascuna sostanza estranea venivano tenute contemporaneamente immerse nello stesso termostato e le misure corrispondenti venivano compiute nello stesso intervallo di tempo.

Alcool etilico assoluto
$t = 30^0$

tempo	x	10^6K
0	cmc. 2,50	—
3289'	» 9,35	1,6
4283'	» 11,40	1,5
4770'	» 12,25	1,5
5735'	» 14,00	1,5
6142'	» 14,65	1,5
7280'	» 16,60	1,6
∞	» 47,50	—
	valore medio	1,5

come appare evidente, nell'ultima colonna di questa tabella si trovano i valori della costante di reazione moltiplicati per 10^6. Data la natura della reazione, la difficoltà di pesare esattamente e di conservare alla temperatura di 30° una sostanza volatile come il bromuro di etile, le oscillazioni presentate dai valori delle costanti appaiono insignificanti. In questa esperienza e in tutte quelle che seguiranno, la concentrazione delle sostanze reagenti era normale.

La prima sostanza di cui abbiamo voluto studiare l'influenza sulla velocità di reazione è l'acqua.

Mantenendo invariate le condizioni sperimentali, abbiamo operato in modo, che in 100 cmc. di soluzione si trovassero rispettivamente due, cinque e dieci centimetri cubici di acqua.

Soluzione alcoolica contenente in volume il:

2 °/₀ di H_2O

t	x	10^6K
0	cmc. 1,10	—
2542'	» 8,40	1,7
3965'	» 11,90	1,7
5632'	» 15,20	1,6
7133'	» 18,00	1,7
8343'	» 19,90	1,7
∞	» 48,90	—
	valore medio	1,7

Soluzione alcoolica contenente in volume il:

5 % di H_2O | 10 % di H_2O

t	x	10^6K	t	x	10^6K
0	cmc. 4,70	—	0	cmc. 7,60	—
2853'	» 14,95	3,8	2855'	» 21,80	8,7
3288'	» 16,20	3,7	3288'	» 23,40	8,8
4278'	» 19,10	3,8	4280'	» 26,50	9,2
4763'	» 20,20	3,7	4760'	» 27,70	9,3
5736'	» 22,70	3,9	5735'	» 30,30	10,3
6130'	» 23,25	3,8	6137'	» 31,00	10,3
7278'	» 25,50	3,9	7232'	» 33,20	11,7
∞	» 45,30	—	∞	» 42,40	—
	valore medio	3,8			

risulta da queste tabelle che mentre il valore di K si mantiene costante nella prima e nella seconda misura, nella terza cresce in modo assai notevole col tempo; il fatto è forse dovuto a reazioni secondarie, poichè le comuni cause di errore tendono generalmente ad abbassare i valori della costante. D'altro lato risulta dalle precedenti tabelle che l'aggiunta di acqua esercita una notevolissima azione acceleratrice sulla velocità della reazione da noi studiata ciò del resto è in perfetto accordo con quanto è risultato per un altro tipo di reazione dalle ricerche di Kremann [1]. Le stesse esperienze noi avremmo voluto eseguire impiegando come solvente l'acetone. La scarsissima solubilità del bromuro di fenildimetiletilammonio nell'acetone puro ci ha impedito di condurre le nostre ricerche in questo solvente nello stesso modo da noi seguito nell'alcool. Abbiamo soltanto potuto determinare le velocità della nostra reazione in acetone acquoso e per un tempo molto breve,

[1] Loc. cit.

poichè assai presto le soluzioni intorbidavano e lasciavano depositare una polvere cristallina costituita dal detto bromuro ammonico sostituito.

Dal'e determinazioni che ci fu possibile effettuare è risultato che a 30° in soluzioni acetoniche normali di bromuro di etile e di dimetilanilina contenenti rispettivamente il cinque ed il dieci per cento di acqua, i valori della costante di reazione erano:

$$10^6 . K_5 = 2.2 \quad e \quad 10^6 . K_{10} = 3,6$$

Si può dunque concludere che anche nel caso in cui il solvente sia l'acetone la presenza dell'acqua aumenta in modo assai notevole la velocità con cui si effettua la nostra reazione.

Dopo queste determinazioni abbiamo creduto opportuno studiare l'influenza esercitata da una sostanza diversa dall'acqua, ma che possedesse essa pure una costante dielettrica più elevata di quella del solvente impiegato.

La sostanza scelta a questo scopo fu l'acetonitrile, la cui costante dielettrica pur essendo circa la metà di quella dell'aoqua è ancora notevolmente superiore a quella dell'alcool etilico.

Siccome è praticamente impossibile di rendere l'alcool perfettamente anidro, mentre d'altro lato anche piccole quantità di acqua influiscono fortemente sulla velocità di reazione, così abbiamo creduto opportuno per ogni serie di determinazioni di eseguire una prova di confronto con una porzione dello stesso alcool etilico assoluto che venne usato per le determinazioni della stessa serie.

Ecco i risultati ottenuti in questa seconda serie di misure:

Alcool etilico assoluto:

t = 30°

t	x	10^6K
0	cm. 2,60	—
2854'	» 8,05	1,5
4397'	» 10,40	1,4
5800'	» 12,70	1,3
7212'	» 14,50	1,4
∞	» 47,40	—
	valore medio	1,4

La piccola differenza che esiste tra i valori della costante trovati in questa determinazione e quelli avuti nella precedente effettuata in identiche condizioni è verosimilmente da imputarsi alle inevitabili variazioni della concentrazione delle sostanze impiegate, che si verificano passando da una serie di misure all'altra, alle minime e facilmente variabili quantità d'acqua che si trovano nel solvente ed a piccole oscillazioni di temperatura del termostato.

Soluzione alcoolica contenente in volume il:

5 °/₀ di CH_3CN			10 °/₀ di CH_3CN		
t	x	10^6K	t	x	10^6K
0	cmc. 3,10	—	0	cmc. 3,70	—
2858'	» 9,20	1,7	2853'	» 10,50	2,1
4310'	» 12,00	1,8	4327'	» 13,40	2,0
5804'	» 14,70	1,7	5819'	» 16,40	2,0
7225'	» 16,60	1,6	7222'	» 18,50	2,0
∞	» 46,90	—	∞	» 46,30	—
	valore medio	1,7		valor medio	2,0

da queste tabelle risulta evidentemente che la presenza dell'acetonitrile esercita sulla costante di reazione una notevole influenza acceleratrice, per quanto essa sia molto inferiore a quella che in circostanze analoghe possiede l'acqua.

Dopo di aver misurato l'influenza delle sostanze dotate di costanti dielettriche più elevate di quelle dell'alcool etilico, abbiamo creduto opportuno di sperimentare col benzolo che possiede bassissima costante dielettrica.

Alcool etilico assoluto:

t = 30°

t	x	10^6K
0	cm. 2,85	—
2920'	» 8,60	1,6
4325'	» 11,20	1,5
7215'	» 15,65	1,5
8737'	» 17,90	1,5
∞	» 47,15	—
	valore medio	1,5

Soluzione alcoolica contenente in volume il :

5 $^0/_0$ di C_6H_6 10 $^0/_0$ di C_6H_6

t	x	10^6K	t	x	10^6K
0	cmc. 2,85	—	0	cmc. 2,85	—
2930'	» 8,60	1,6	2935'	» 8,40	1,50
4320'	» 11,10	1,5	4302'	» 11,00	1,5
7218'	» 15,55	1,5	7217'	» 15,50	1,5
8740'	» 18,03	1,5	8743'	» 17,90	1,5
∞	» 47,15	—	∞	» 47,15	—
	valore medio	1,5		valore medio	1,5

Queste ultime tabelle dimostrano in modo assai evidente che il benzolo non ha sulla cinetica della nostra reazione alcuna influenza sensibile.

Non abbiamo creduto necessario eseguire ricerche intorno alla influenza esercitata da piccole quantità di sali neutri poichè è evidente che se una tale influenza fosse già dimostrabile per concentrazioni poco elevate essa avrebbe dovuto essere posta in luce dalle esperienze fin qui descritte. Infatti noi sappiamo che in seno alle nostre soluzioni si andavano formando progressivamente quantità crescenti di un bromuro ammonico sostituito, che ha tutti i caratteri di un elettrolita forte. In conseguenza di ciò i valori della costante di reazione avrebbero dovuto crescere col tempo, fatto questo che non si è verificato. L'unica eccezione trovata fu quella corrispondente alla soluzione contenente il 10 $^0/_0$ di acqua, in cui i valori della costante crebbero rapidamente, la causa di un tale fatto deve probabilmente essere riferita a reazioni secondarie. Alcune esperienze eseguite con quantità relativamente elevate di bromuro di fenildimetiletilammonio ci avevano fatto supporre che per elevate concentrazioni di sale neutro fosse sensibile un'azione acceleratrice; ricerche ulteriori in non suffuciente accordo con le precedenti, ci fanno ora ritenere possibile che tale azione acceleratrice sia dovuta a piccole quantità di acqua intro–

dotte nel sistema col sale neutro che, come è noto, è assai deliquescente.

Ulteriori ricerche chiariranno meglio la questione.

I risultati delle nostre esperienze non permettono di estendere la regolarità scoperta da Menschutkin e confermata da Carrara ai solventi che risultano dalla mescolanza di due liquidi, almeno nei casi da noi studiati. Infatti mentre come abbiamo visto la costante dielettrica delle miscele non si allontana fortemente dai valori calcolati in base alla legge della semplice additività, l'influenza esercitata da un anelittrolita sulla reazione tra il bromuro di etile e la dimetilanilina sciolti in alcool, è, nei limiti di concentrazione da noi sperimentati, praticamente nulla quando la sostanza estranea abbia costante dielettrica inferiore a quella dell'alcool, è invece estremamente intensa quando tale sostanza abbia costante dielettrica più elevata.

Carrara [1] per spiegare la relazione esistente tra la costante dielettrica dei solventi e la velocità con cui in essi si effettuano le reazioni studiate da Menschutkin e da lui stesso, le quali danno come nel nostro caso, origine ad un elettrolita, ammise che la dissociazione del sale sottraendo al sistema il prodotto della reazione. tenda ad accelerare il processo.

Le nostre ricerche non sembrano confermare una simile spiegazione, giacchè mentre come dimostrò Jones, le aggiunte di non troppo elevate quantità di acqua fanno diminuire il potere dissociante dell'alcool, esse fanno invece fortemente aumentare la velocità di reazione. In una prossima nota riferiremo i risultati ottenuti da nuove ricerche istituite sull'argomento.

Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma.

[1] Loc. cit.

Osservazioni su alcuni prodotti arsenicali organici recentemente introdotti in terapia.

Nota di GIUSEPPE BRESSANIN.

(Giunta il 16 ottobre 1911)

La Farmacopea Ufficiale Italiana nell'ultima edizione ha inscritto fra i nuovi medicamenti anche il caoodilato di sodio, e dà di questo sale, oltre ai saggi qualitativi per riconoscerne la purezza, un processo di determinazione quantitativa. Tale prooesso, che è il primitivo dato da Astruc, si basa sull'alcalinità del cacodilato di sodio rispetto al metilarancio; e così viene descritto:

« Gr. 1,600, sciolti in acqua, si riducano a 100 cm^3: presi di questi 10 om^3, addizionati di una goccia di fenolftaleina, devono colorirsi con cm^3 0,5 di soluzione certinormale di idrato sodioo; se alla soluzione scolorata si aggiungono tre o quattro gocce di metilarancio, si devono adoperare almeno cm^3 7 di soluzione decinormale di acido cloridrico per avere colorazione rossa: il ohe indica almeno 70 $^0/_0$ di cacodilato sodico ».

Questo processo, quando si tratta di prodotti puri, dà realmente buoni risultati. La reazione ohe avviene durante la titolazione è espressa della seguente equazione:

$$(CH_3)_2 . AsO . ONa + HCl = NaCl + (CH_3)_2 . AsO . OH.$$

Essendo l'acido cacodilico, ohe si mette in libertá, neutro rispetto all'indicatore, il passaggio della tinta avviene quando l'acido aggiunto è in quantità corrispondente al cacodilato presente, molecola a molecola. A questo punto della reazione la soluzione che è neutra al metilarancio. reagisce acida alla fenolftaleina, e in prodotti puri, per rendere il liquido alcalino rispetto a questo indicatore, si richiede una quantità di potassa perfettamente corrispondente alla quantità di acido prima adoperata.

Ma se assieme al cacodilato si trova un composto che si comporti in modo simile rispetto al metilarancio, seguendo il metodo dato dalla farmacopea. si determina come cacodilato ciò che, per es., può essere del bicarbonato di sodio. Infatti il bicarbonato di sodio ha reazione neutra alla fenolftaleina e reazione alcalina al metilarancio, e l'acido carbonico, come l'acido cacodilico,

è senza azione sul metilarancio, mentre reagisce acido alla fenolftaleina.

Ora se, ottenuta la reazione neutra rispetto al metilarancio, si ha cura di riscaldare (con che si elimina l'acido carbonico mentre resta l'acido cacodilico), si raffredda, si aggiunge una goccia di fenolftaleina e si titola con potassa decinormale, in questa seconda titolazione, per un prodotto puro, si ha coincidenza fra le quantità di soluzione acida ed alcalina adoperate In un prodotto impuro di bicarbonato, la differenza è tanto più forte quanto maggiore è là quantità di sostanza estranea aggiunta.

Dati analitici:

gr. 1,600 di cacodilato sodico furono sciolti in 100 cm^3 di acqua: 10 cm. richiesero cm. 6,9 di HCl N/10 in presenza di metilarancio: a questo punto, aggiungendo fenolftaleina, occorsero $cm.^3$ 6,9 di KOH N/10, perchè il liquido assumesse la colorazione rosa.

A 10 $cm.^3$ della soluzione di cacodilato furono aggiunte quantità diverse di una soluzione titolata di $NaHCO_3$ corrispondente alla soluzione di HCl. A 10 $cm.^3$ furono aggiunti $cm.^3$ 2,7 di soluzione di $NaHCO_3$. Titolazione al metilarancio $cm.^3$ di HCl N/10 9,6.

Titolazione alla fenolftaleina dopo ebollizione e raffreddamento $cm.^3$ di HCl 6,9.

A 10 $cm.^3$ di soluzione di accodilato furono aggiunti $cm.^3$ 5,4 di $NaHCO_3$.

Titolazione al metilarancio $cm.^3$ 12,3 di HCl N/10.

Titolazione alla fenolftaleina $cm.^3$ 6.9 di HCl N/10.

La Farmacopea ufficiale, perchè la titolazione non venga turbata da sostanze alcaline estranee, prescrive di determinarle preventivamente in presenza di fenolftaleina. e fissa la quantità massima di acido N/100, che in questa titolazione deve impiegarsi in $cm.^3$ 0,5. Nel caso però sia presente del carbonato di sodio la neutralizzazione rispetto alla fenolftaleina si raggiunge quando questo composto è stato dall'acido trasformato in bicarbonato, e successivamente questo verrebbe titolato come cacodilato. Per cui, in presenza di carbonati e bicarbonati, il metodo dato dalla Farmacopea conduce a risultati assolutamente erronei, ed è necessario modificarlo nel modo da me indicato.

Altro composto organico arsenicale, recentemente introdotto in terapia, è l'atossile, che, come fu dimostrato da Ehrlich e Ber-

theim [1], è il sale sodico dell'acido p.amidofenilarsinico della formula:

$$NH_2 . C_6H_4 . AsO . ONa . OH$$

Comunemente al prodotto commerciale si attribuiscono quattro molecole d'acqua. Ehrlich e Bertheim hanno trovato per l'acqua dei valori che variano fra tre e mezzo e quattro molecole.

Bechamp [2] per cristallizzazione da un miscuglio idroalcoolico ottenne l'atossile con due molecole d'acqua e per cristallizzazione dall'acqua con sei molecole. Forneau [3] ottenne l'atossile in cristalli con cinque molecole, che lasciati all'aria si trasformavano in una polvere bianca con due molecole d'acqua. Zernich [4], avendo analizzato alcuni campioni originali di atossile, trovò per l'acqua dei valori varianti da 25,81 a 25,86 %, che corrispondono a molecole 3.37. Dopo mezzo anno la percentuale d'acqua era scesa a 24,86 e 24,80.

L'atossile, che io ho analizzato. era della fabbrica Poulenc, in flaconi originali di vetro giallo. Per essicazione in stufa a 100° perdette il 29,31 % di acqua, il che corrisponde a molecole 5,50.

Infatti:

Gr. 0,7922 di atossile per completa essicazione a 100° perdettero in peso gr. 0.2322, il che in p. 100 corrisponde a 29,318.

Il diverso contenuto in acqua si riflette naturalmente anche sul contenuto in arsenico: così da una percentuale del 21,60 di arsenico, come si trova nel sale cristallizzato con sei molecole d'acqua, si passa ad una percentuale del 27,25 in quello con due molecole. La differenza quindi è rilevante.

Data la variabilità dell'acqua di cristallizzazione, il valore terapeutico dell'atossile non può venir conosciuto se non con una determinazione quantitativa, e poichè si tratta di un composto, il quale, pur avendo molto attenuata la tossicità rispetto ai composti inorganici di arsenico, viene usato in dosi limitate, così io proporrei che venisse adoperato allo stato anidro.

Istituto chimico-farmaceutico e tossicologico della R. Università di Padova.

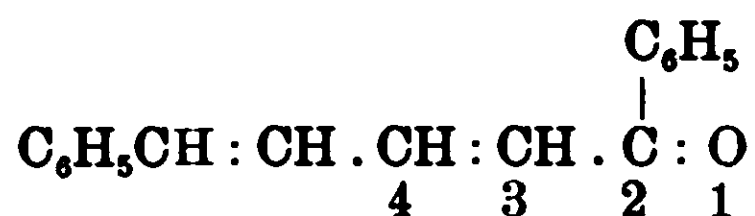
(1) Pharm. Centralhalle, 1908, pag. 144.
(2) Compt Rend., 56 I, 1172.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., 1907, pag. 530.
(4) Apoth. Ztg., 1908, 68.

Azione dell' idrossilamina sui chetoni del tipo R . CH : CH . CH : CH . CO . R

Nota di R. CIUSA e A. TERNI.

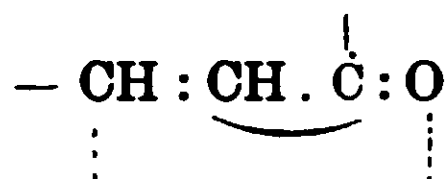
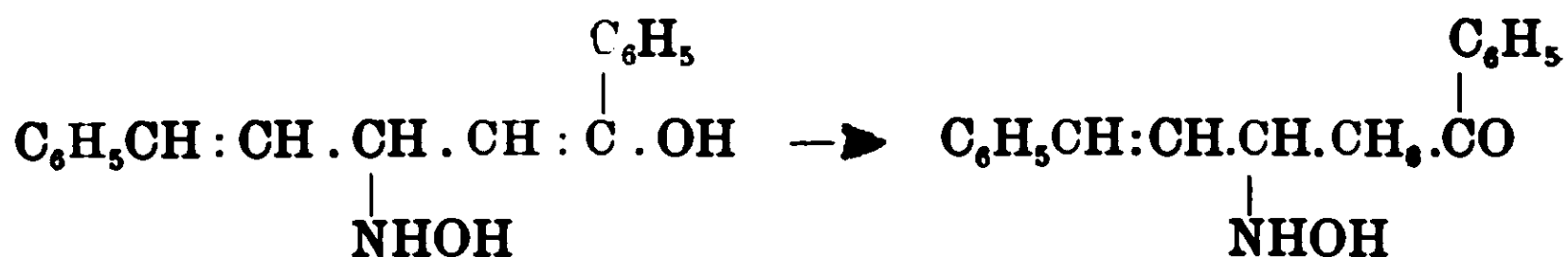
Giunta il 9 novembre 1911

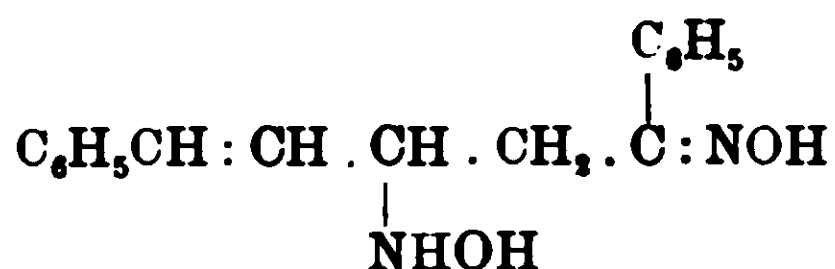
Nella prima nota sullo stesso argomento uno di noi ha dimostrato come per azione del cloridrato di idrossilamina sul cinnamilidenacetofenone si ottiene come prodotto principale una sostanza la cui composizione corrisponde a quella di una molecola di cinnamilidenacetofenonossima più una molecola di idrossilamina ([1]). Siccome fra i prodotti secondari della reazione si riuscì ad isolare una idrossilamina isomera ([2]), così al prodotto principale fu dato il nome α-cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima. Come è stato messo in evidenza in una nota precedente ([3]) la formazione dell'idrossilaminossima dal cinnamilidenacetofenone

$$C_6H_5CH : CH . \underset{4}{CH} : \underset{3}{CH} . \underset{2}{\overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}} : \underset{1}{O}$$

avviene in diverse fasi. In una prima fase si addiziona idrossilamina al sistema dei due doppi legami coniugati

$$- CH : CH . \overset{|}{C} : O$$

in posizione 1.4

$$C_6H_5CH : CH . \underset{\underset{NHOH}{|}}{CH} . CH : \overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C} . OH \longrightarrow C_6H_5CH:CH.\underset{\underset{NHOH}{|}}{CH}.CH_2.\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{CO}$$

Quest'idrossilamina, nella sua forma chetonica, reagisce con una seconda molecola di idrossilamina per dar luogo

$$C_6H_5CH : CH . \underset{\underset{NHOH}{|}}{CH} . CH_2 . \overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C} : NOH$$

([1]) Rend. Acc. Lincei, voi. XV, 2°, 455.
([2]) R. Ciusa e A. Terni. Rend. Acc. Lincei.
([3]) R. Ciusa e A. Bernardi. Rend. Acc. Lincei.

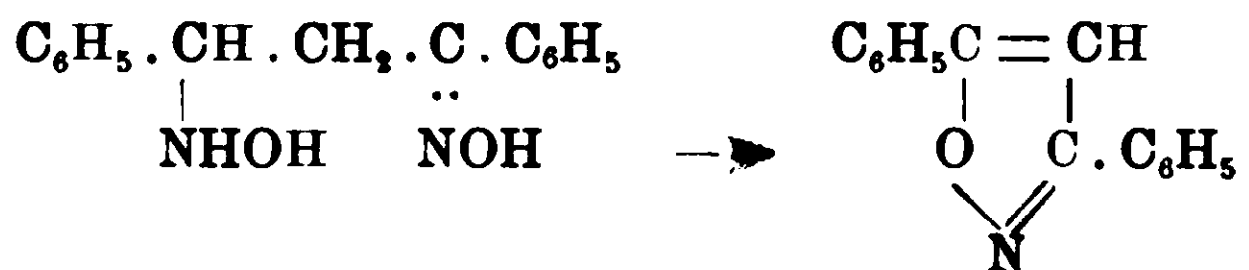
all' α-cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima. Tale costituzione spetterà indubbiamente anche alla β-cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima. La causa dell'isomeria dovrà essere ricercata con ogni probabilità nel doppio legame fra carbonio e azoto ([1]).

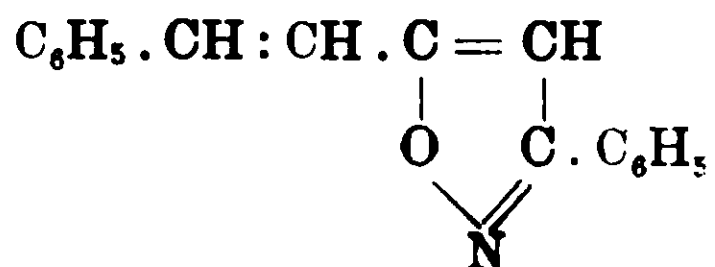
Secondo questa formula l'idrossilaminossima in questione dovrebbe manifestare azione riducente, dovrebbe condensarsi colle aldeidi e nell'ossidazione dovrebbe dare acido benzoico.

Nella seconda nota sullo stesso argomento furono messe in evidenza non solo le proprietà riducenti della sostanza in questione ma anche l'azione fisiologica: l'azione fisiologica è paragonabile a quella della fenilidrossilamina ed idrossilamina stessa (l. c.). Condensata con aldeide benzoica fornisce un benzal-derivato.

Per ossidazione con permanganato potassico in ambiente alcalino si ottiene acido benzoico assieme ad una sostanza $C_{17}H_{13}ON$.

La costituzione di questa sostanza s'intende facilmente qualora si pensi che Claus per ossidazione della benzalacetofenonidrossilaminossima ottiene il difenilisoosazolo ([2]).

$$\begin{array}{ll} C_6H_5.CH.CH_2.C.C_6H_5 & \quad C_6H_5C = CH \\ \quad\ \ | \qquad\qquad \ddot{} & \qquad\ \ | \qquad | \\ \ \ NHOH \quad\ NOH \quad \longrightarrow & \qquad O \quad C.C_6H_5 \\ & \qquad\ \ \diagdown\!\!/\!\!/ \\ & \qquad\quad N \end{array}$$

Alla sostanza $C_{17}H_{13}ON$ spetterà la formula di costituzione

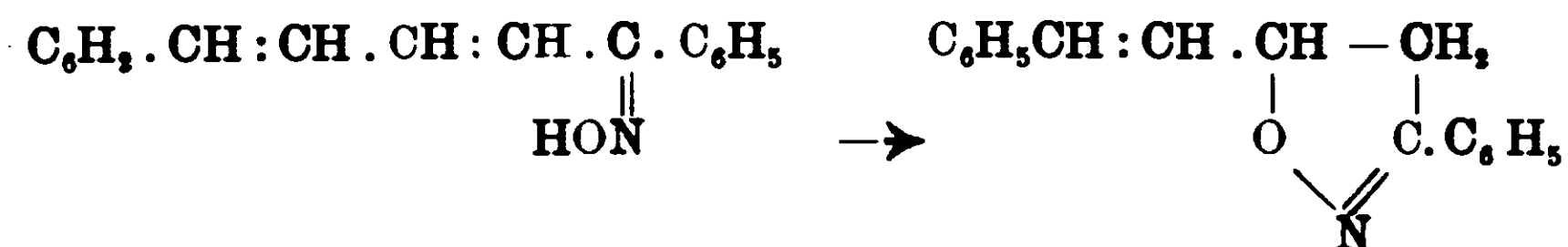
$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH:CH.C = CH \\ \qquad\qquad\quad\ \ | \qquad | \\ \qquad\qquad\quad O \quad C.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad\ \diagdown\!\!/\!\!/ \\ \qquad\qquad\qquad N \end{array}$$

e sarà da considerarsi come uno stirilfenilisoosazolo formatosi dall'α-idrossilamina, allo stesso modo come il difenilisoosazolo si forma dalla benzalacetofenonidrossilaminossima di Claus.

Per azione dell'acido nitroso in soluzione acetica sull'idrossilaminossima si ottiene una sostanza fondente a 124° della formula $C_{17}H_{15}ON$.

([1]) Veramente oltre queste, si potrebbero prendere in considerazione altre cause. La discussione non si potrà fare, però, finchè non sarà fatto lo studio della β-cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima; studio che mi propongo di fare nel prossimo anno accademico (R. Ciusa).

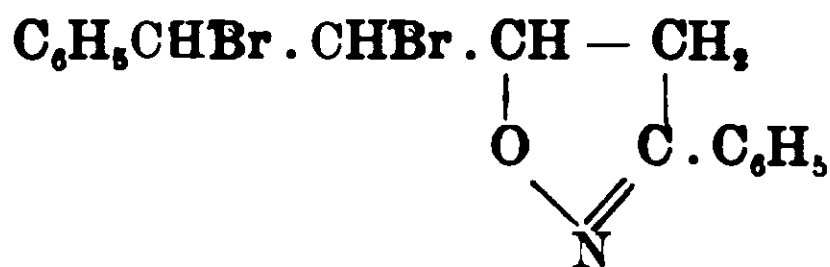
([2]) A. Claus, J. f. prak. Chemie, *54*, 505.

Questa sostanza, che è isomera dell'ossima del cinnamilidenacetofenone, non si scioglie negli alcali ed è evidentemente il diidroisoosazolo formatosi per addizione interna dall'ossima:

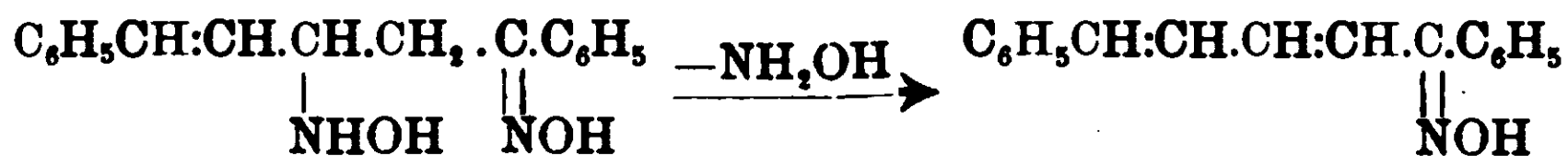
$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . \underset{\underset{HON}{\|}}{C} . C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5CH : CH . CH - CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\; O \quad\quad C . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \searrow \; // \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad N \end{array}$$

Ciò è tanto più probabile in quanto che questa sostanza è identica a uno dei prodotti secondari che si ottengono nella reazione fra cinnamilidenacetofenone e cloridrato di idrossilamina in presenza di acetato sodico [1].

Come è noto in queste reazioni accanto all'idrossilaminossima ed alla ossima si formano sempre i diidroisoosazoli corrispondenti a quest'ultima: anzi in certe condizioni di esperienza si forma quasi esclusivamente il diidroisoosazolo.

Questa sostanza fornisce in accordo colla sua costituzione un bibromuro.

$$\begin{array}{l} C_6H_5CHBr . CHBr . CH - CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\; | \quad\quad\; | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O \quad\;\; C . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\; \searrow \; // \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad N \end{array}$$

Dallo stirilfenilisoosazolo su descritto non siamo riusciti ad ottenere nessun prodotto d'addizione col bromo.

Assai rimarchevole si mostra il contegno dell'α-cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima quando venga bollita con acido acetico al 90 % o con acidi minerali assai diluiti. In queste condizioni si elimina una sola molecola di idrossilamina e si ottiene l'α-ossima.

$$C_6H_5CH{:}CH.\underset{\underset{NHOH}{|}}{CH}.CH_2.\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}.C_6H_5 \xrightarrow{-NH_2OH} C_6H_5CH{:}CH.CH{:}CH.\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}.C_6H_5$$

Questo fatto spiega bene perchè nell'azione del cloridrato di idrossilamina senza acetato sodico sui chetoni non saturi non si ottengano le idrossilaminossime, ma semplicemente dei prodotti di

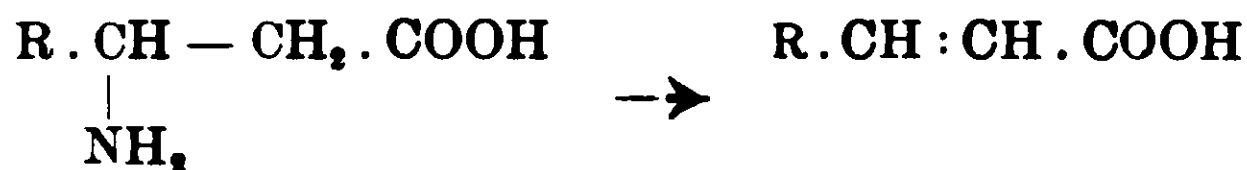
[1] R. Ciusa e A. Terni, loc. cit. Data la piccolissima quantità di sostanza fondente a 124° che si ottiene anche quando si parte da grandi quantità di cinnamilidenacetofenone, non si era potuto fare alcuna analisi della sostanza in questione.

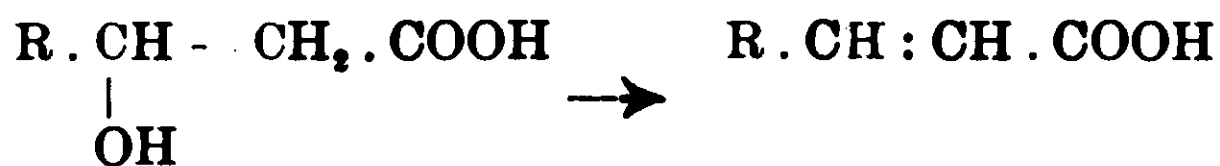
natura ossimica, come pure spiega come il rendimento in α-idrossilamicossima, nella reazione fra cinnamilidenacetofenone e cloridrato di idrossilamina, diminuisca quando si faccia in soluzione molto concentrata. Anche in questo caso l'acido acetico che si mette in libertà scompone l'idrossilaminossima che si forma in una prima fase della reazione.

Ciò che è certamente degno di nota è il fatto in se stesso: la facilità con cui si elimina idrossilammina e si forma un doppio legame.

Il fatto che il composto non saturo sia più stabile del corrispondente prodotto saturo non è nuovo: il caso però che la molecola che si addizioni sia idrossilamina non è stato, per quanto sappiamo, ancora descritto.

I β-aminoacidi eliminano ammoniaca con formazione dei corrispondente acido non saturo, ma solamente ad alta temperatura:

$$\underset{\displaystyle NH_2}{R.\overset{}{CH}} - CH_2.COOH \longrightarrow R.CH:CH.COOH$$

Invece i β-ossiacidi eliminano l'acqua per semplice ebollizione con potassa [1] o con acido solforico diluito [2].

$$\underset{\displaystyle OH}{R.CH} - CH_2.COOH \longrightarrow R.CH:CH.COOH$$

sicchè sotto questo punto di vista le idrossilaminossime si accostano più ai β-ossiacidi che ai β-aminoacidi.

PARTE SPERIMENTALE.

Benzal-α-cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima — Si ottiene mescolando soluzioni alcooliche bollenti di benzaldeide (1 mol.) e idrossilaminossima (1 mol.). Si fa bollire a ricadere per un'ora. Per raffreddamento si separa una sostanza cristallina pulverulenta, che si purifica cristallizzandola dall'alcool.

gr. 0,1100 di sostanza diedero gr. 0,3142 di CO_2 e gr. 0,0600 di H_2O.
gr. 0,1840 di sostanza diedero ccm. 11,6 di N misurati a 15° e 758 mm.

(1) Fittig. Annalen. d. Chem., *288*, 58.
(2) S. Reformatsky, J. p. Chem., 1896, 477.

$C_{24}H_{22}O_2N_2$ Calcolato: C 77,83; H 5,94; N 7,57.

Trovato: C 77,87; H 6,05; N 7 83.

Questo benzal derivato è poco solubile nei solventi organici e fonde a 175°.

Ossidazione con permanganato — A gr. 14 di idrossilaminossima sospesi in 100 ccm. di potassa al 10 % si aggiungono gr. 31 di permanganato (circa 3 atomi di ossigeno) sciolti nella più piccola quantità d'acqua.

Si riscalda a b. m. bollente e dopo quattro ore si filtra e si lava accuratamente il biossido di manganese rimasto sul filtro.

Dal liquido alcalino filtrato dopo concentrazione a piccolo volume si ha per aggiunta di acido cloridrico un precipitato cristallino che fu riconosciuto per acido benzoico. Contemporaneamente si sviluppano dei vapori nitrosi.

Il biossido di manganese rimasto nel filtro fu estratto con etere. Per diluizione della soluzione eterea si ha una sostanza cristallina bianca che fu purificata per cristallizzazione dall'alcool. All'analisi si ebbero dei numeri che corrispondono a quelli richiesti da uno stirilfenilisoosazolo.

gr. 0,1012 di sost. diedero gr. 0,3054 di CO_2 e gr. 0,0524 di H_2O.

g. 0,1442 di sost. diedero ccm. 8,1 di N misurati a 28° e 756 mm.

$C_{17}H_{13}ON$ Calcolato: C 82,59; H 5,26; N 5,66.

Trovato: C 82,30; H 5,75; N 6,10.

Questa sostanza forma delle squamette lucenti incolore fondenti a 138°: è poco solubile a freddo in alcool ed in acido acetico, assai solubile a caldo e solubilissima anche a freddo in etere, cloroformio e benzolo. Non si scioglie negli alcali.

Azione dell'acido nitroso. — Per aggiunta di nitrito sodico (1 mol.), sciolto nella più piccola quantità di acqua, alla soluzione dell'idrossilaminossima in acido acetico glaciale tenuta a freddo con ghiaccio, si separa una sostanza cristallina che si purifica cristallizzandola da poco alcool. All'analisi dà dei numeri che corrispondono a quelli richiesti da un isomero dell'α-cinnamilidenacetofenonossima.

gr. 0,1784 di sost. diedero gr. 0,5395 di CO_2 e gr. 0,0995 di H_2O.

gr. 0,1444 di sost. diedero ccm. 7,6 di N misurato a 31° e 761 mm.

$C_{17}H_{15}ON$ Calcolato: C 81,92; H 6,02; N 5,62.
Trovato: C 82,34; H 6,18; N 5.71.

Questa sostanza fonde a 124° ed è identica alla sostanza fondente a 124° descritta nella seconda nota [1] fra i prodotti secondari della reazione fra cinnamilidenacetofenone e cloridrato di idrossilamina in presenza di acetato sodico. Mescolate assieme le due sostanze fondono alla stessa temperatura. Questo stirildiidroisoosazolo è solubilissimo in etere, in cloroformio ed in acetone; è solubilissimo a caldo in alcool ed in acido acetico, meno a freddo.

Sciolto in cloroformio addiziona bromo: nella reazione non si nota formazione di acido bromidrico. Per evaporazione del solvente rimane una sostanza bianca che fu ricristallizzata dall'alcool.

gr. 0,1445 di sost. diedero gr. 0.2644 di CO_2 e gr. 0,0482 di H_2O.
gr. 0,1566 di sost. diedero gr. 0,1461 di AgBr.

$C_{17}H_{15}ONBr_2$ Calcolato: C 49,88; H 3,67; Br 39,12.
Trovato: C 50.00; H 3,71; Br 39,07.

Questo bibromo derivato forma degli aghetti incolori fondenti a 145°.

Per ebollizione deil'α-cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima con acido acetico al 90 % per cinque minuti si ottiene, diluendo con acqua se occorre, l'α-ossima. Il miscuglio della sostanza ottenuta, coll'ossima preparata a parte fonde alla stessa temperatura: 135° [2]. Lo stesso avviene se si porta all'ebollizione gr. 2 di idrossilaminossima sospesi in 50 ccm. di acido cloridrico normale. Dopo raffreddamento si filtra: la sostanza che rimane sul filtro ricristallizzata ripetutamente dall'alcool fonde a 135°. Il liquido filtrato contiene idrossilamina.

Bologna, Istituto di Chimica Generale dell'Università.

[1] R. Ciusa e A. Terni, loc. cit.
[2] R. Ciusa, Rend. Acc Lincei, XV, II, 455.

Contributo all'ossidazione della sparteina con permanganato potassico

Nota di A. GERMAIN

(Giunta il 13 dicembre 1911.)

L'azione del permanganato potassico sulla sparteina è stata studiata dal Bamberger e dall'Ahrens; ma i loro risultati sperimentali non sono del tutto concordanti. Entrambi ottennero come prodotto principale l'acido ossalico, ma il Bamberger [1] afferma che in qualunque modo si operi, sia in soluzione acida, sia in soluzione basica, qualunque siano le condizioni di temperatura ed i rapporti di concentrazione dei componenti, si forma in piccola quantità un secondo acido il quale, per l'odore che si svolge per riscaldamento con idrato di calcio, è caratterizzato indubbiamente come un piridin derivato.

L'Ahrens [2] invece ottiene un acido precipitabile con acetato di rame in soluzione neutra. Questo decomposto con H_2S e seccato nel vuoto su acido solforico si rapprende in una massa cristallina. Essendo riuscita negativa la ricerca dell'azoto col sodio, l'autore conclude che non si tratta di un derivato della serie piridica.

Ho ripreso quindi a studiare l'azione del $KMnO_4$ sulla sparteina nella speranza di risolvere la contraddizione dei chimici tedeschi e di arrivare a qualche composto semplice che facesse luce sulla complessa costituzione dell'alcaloide.

Esaminai anzitutto l'azione del $KMnO_4$ sulla soluzione solforica e fredda della sparteina. Questa rimane inalterata per un tempo più o meno lungo secondo la concentrazione dell'acido. Se questa si abbassa per l'aggiunta di una base, la stabilità a poco a poco diminuisce sino ad avere una ossidazione quasi istantanea in ambiente neutro. Qualunque sia la concentrazione dell'acido, la reazione una volta iniziatasi, procede rapidamente accompagnata da un vivace sviluppo di anidride carbonica.

L'ossidazione è così profonda che 60 gr. di $KMnO_4$ non sono

[1] Ann., 235- 368 (1886),
[2] Ber., XX., 2218 (1887).

sufficienti per ossidare cinque grammi di solfato di sparteina Esaminando i prodotti della reazione ho trovato come prodotto principale l'acido ossalico; rinvenni pure ammoniaca, piccole quantità di sparteina inalterata e di una base il cui picrato fonde a 168-69°. Non ho potuto ottenere in nessun modo un precipitato con acetato di rame, nè estrarre con diversi solventi dal liquido acido un composto diverso dall'acido ossalico.

Ho pensato allora di sostituire l'acido solforico con un altro acido il quale agisse in modo più blando e scelsi l'acido fosforico.

10 gr. di solfato di sparteina vennero sciolti in 20 cm^3 di acqua e quindi addizionati di 100 cm^3 di una soluzione di acido fosforico della densità 1.28. D'altra parte si preparò una soluzione di 60 gr. di permanganato in 1200 cm^3 di acqua e vi si aggiunse tanto acido fosforico da neutralizzare completamente la basicità che si sviluppa durante la riduzione del $KMnO_4$. Questa soluzione venne aggiunta a quella di solfato di sparteina in piccole dosi successive, mantenendo il tutto alla temperatura dello ambiente.

A differenza dell'ossidazione in presenza di acido solforico, questa cominciò quasi subito e procedette così lentamente, che il compimento della reazione richiese circa una settimana di tempo. Separato quindi per filtrazione il biossido di manganese formatosi, si precipitò tutto l'acido fosforico con cloruro ammonico, ammoniaca e solfato di magnesio. Il residuo acidificato con acido cloridrico venne estratto più volte con etere.

Evaporato il solvente, rimase indietro una massa cristallina leggermente giallastra, di reazione fortemente acida, poco solubile nell'acqua fredda, molto nella bollente, dalla quale cristallizzò in aghetti bianchi riuniti in ciuffi.

Rendimento: 10 $^0/_0$ dell'alcaloide. La ricerca dell'azoto secondo Lassaigne riuscì negativa. Fonde nettamente a 182° (non corretto) sublimando parzialmente in lunghi aghi, ed il sublimato rifonde ad una temperatura più bassa, a 105-110°. Queste proprietà coincidono assai bene con quelle dell'acido succinico simmetrico, il che è confermato dall'analisi elementare.

Grammi 0,3102 di sostanza diedero gr. 0,1367 di acqua e gr. 0,4561 di CO_2, per cui

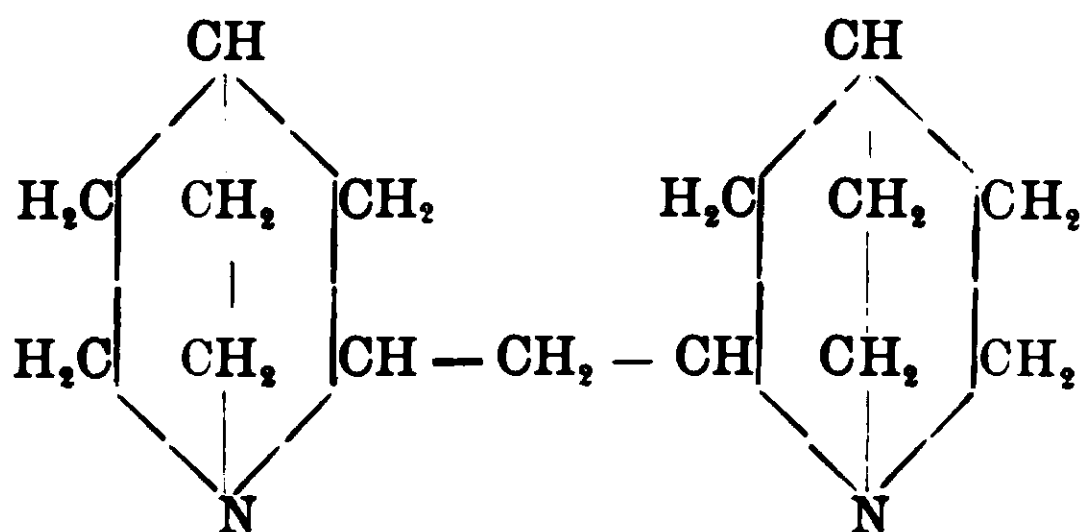
Trovato	Calcolato per $C_4H_6O_4$
C = 40,10	40,70
H = 4,93	5,10
O = 54,97	54,20

Venne fatta anche una prova acidimetrica: gr. 0,0722 di sostanza sciolti in 20 cm_3 di acqua vennero neutralizzati da cm^3 12,2 di KOH $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0685 di KOH, usando come indicatore la fenolftaleina. Per cui KOH per cento di sostanza

Trovato	Calcolato per $C_2H_4(COOH)_2$
gr. 94,8	gr. 95,1

Che si tratti poi dell'acido succinico simmetrico è dimostrato oltre che dal punto di fusione, anche dal fatto della sublimazione dovuta alla formazione dell' anidride succinica, che deriva unicamente dall'isomero simmetrico. Alla prova del miscuglio il punto di fusione rimase inalterato.

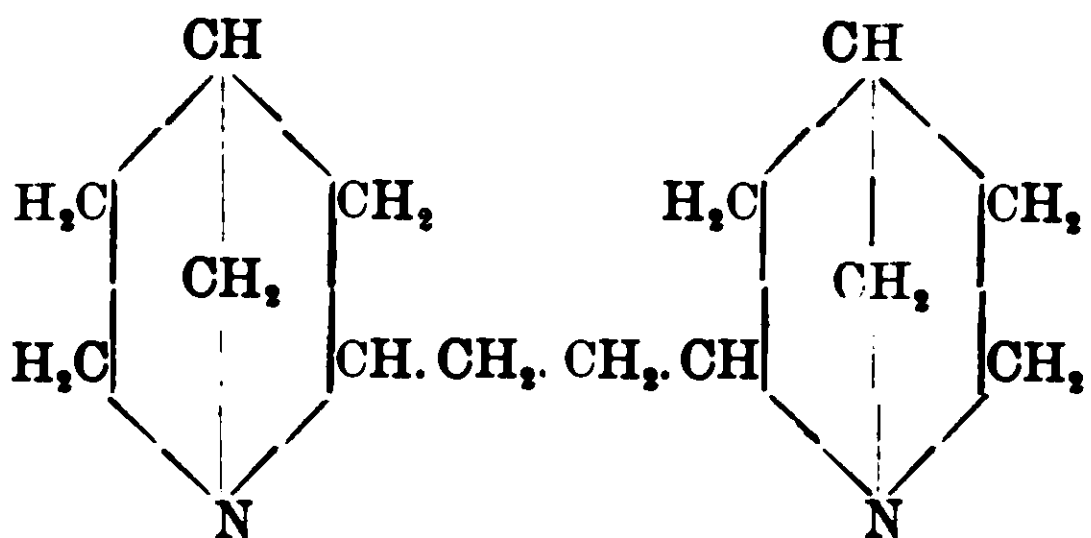
Dato il modo di formazione dell'acido succinico che avviene per lenta ossidazione a temperatura ordinaria, si deve ammettere che nella sparteina esista una catena di quattro atomi di carbonio. Una tale catena non si trova nella formula proposta da Moreau e Valeur [1].

```
          CH                        CH
         /|\                       /|\
        / | \                     / | \
   H2C/  CH2  \CH2          H2C/  CH2  \CH2
     |    |    |              |    |    |
   H2C   CH2   CH — CH2 — CH       CH2   CH2
      \   |   /               \    |   /
       \  |  /                 \   |  /
          N                        N
```

Essa va quindi indubbiamente modificata.

E poichè da numerose esperienze risulta che i nuclei della sparteina sono di natura piperidinica e quindi incapaci di formare per ossidazione una catena a quattro atomi di carbonio, si deve ammettere ch'essa serva di unione ai due nuclei. In tal caso uno almeno dei due nuclei triciclici deve avere un solo atomo di carbonio per ponte.

[1] C. R., 141, 328.

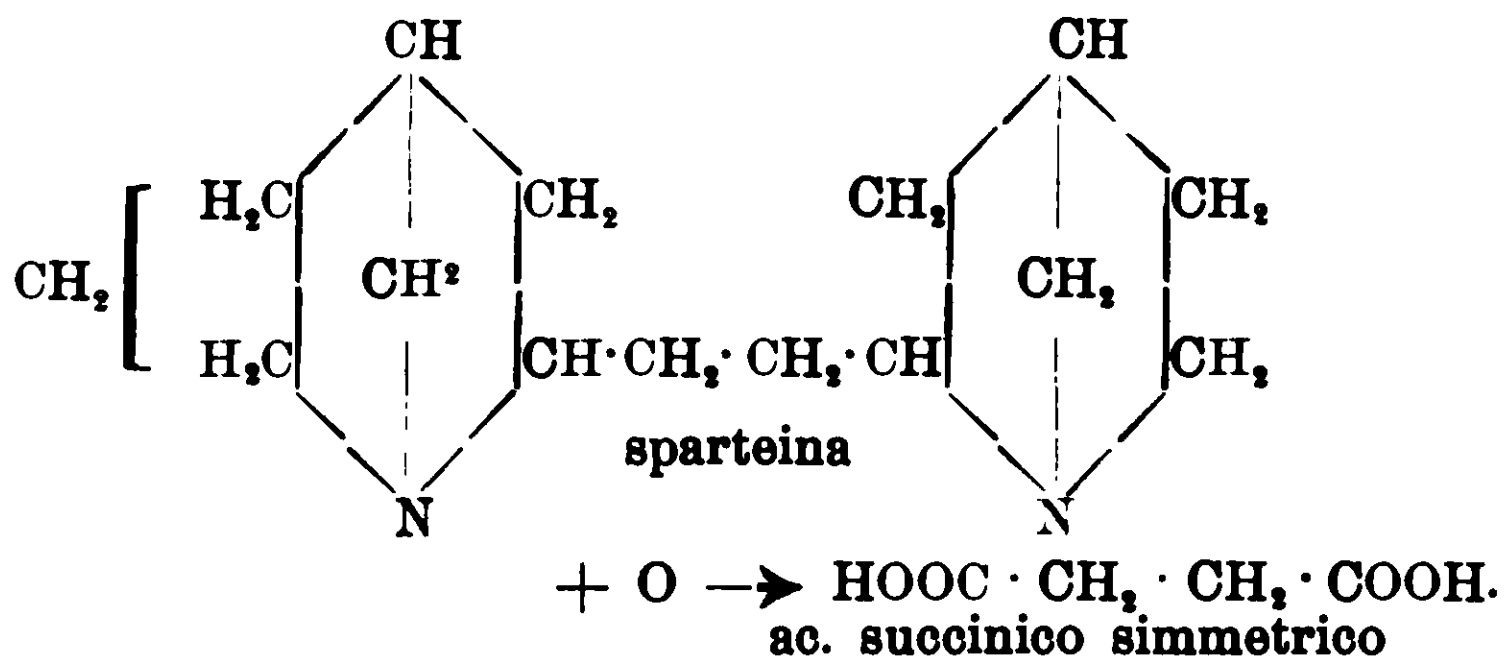
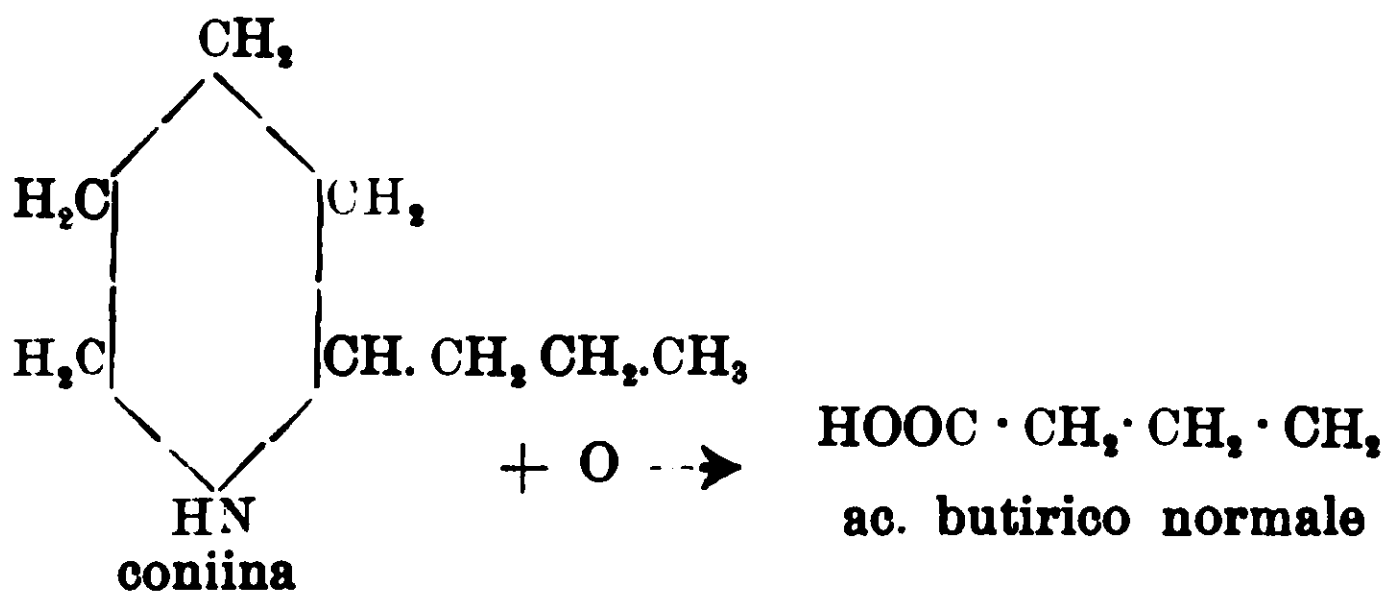
È quindi probabile per la sparteina il seguente schema:

```
          CH                     CH
         /|\                    /|\
    H₂C   |  CH₂           H₂C   |  CH₂
     |   CH₂  |             |   CH₂  |
    H₂C   |  CH.CH₂.CH₂.CH   |  CH₂
         \|/                    \|/
          N                      N
```

Ma ad un composto di tal natura compete la formula greggia $C_{14}H_{24}N_2$, che differisce dalla sparteina per un CH_2 in meno; la sparteina ne sarebbe quindi l'omologo superiore.

Un altro fatto che conferma la mia ipotesi è l'analogo comportamento della coniina ( ) che, per la sua composizione sta in stretto rapporto con la sparteina.

Ciò risulta dal seguente quadro:

```
        CH₂
       /   \
   H₂C      CH₂
    |        |
   H₂C      CH.CH₂CH₂.CH₃
       \   /                 + O --> HOOC·CH₂·CH₂·CH₃
        HN                           ac. butirico normale
      coniina

                 CH                          CH
                /|\                         /|\
      ⎡ H₂C      |  CH₂           CH₂        |  CH₂
  CH₂ ⎢    |    CH²  |               |     CH₂  |
      ⎣ H₂C      |  CH·CH₂·CH₂·CH          |  CH₂
                \|/     sparteina           \|/
                 N                           N
                          + O --> HOOC·CH₂·CH₂·COOH.
                                  ac. succinico simmetrico
```

Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Padova

(¹) Blyth, Ann., 70-73 (1849).
Grünzweig, Ann., 162-217 (1872); 168-118 (1873).

Metodo di ricerca e di determinazione dell'arsenico nei composti organici

Nota di G. BRESSANIN

In un mio precedente lavoro ho messo in pratica un processo di ricerca e di determinazione dell'arsenico nei composti inorganici, fondato sulla insolubilità dell'ioduro d'arsenico in liquido solforico o cloridrico: ho voluto provare in seguito se tale metodo avesse potuto servire per ricercare e determinare l'arsenico anche nei composti organici.

I composti che sottoposi all'esperienza furono il cacodilato di sodio, l'arrhenal, l'atossile e il "*606*". È noto come in questi composti l'arsenico non si trovi allo stato di jone, così che quasi tutte le reazioni vengono a mancare o almeno la loro sensibilità viene molto attenuata. Ora il reattivo KI esperimentato su questi composti, in soluzione solforica a 45° Bé, si dimostra di una grande sensibilità, dando precipitati differenti. Fa solo eccezione il "*606*", che non dà alcun precipitato. Per l'atossile si ha un precipitato marrone, per il cacodilato rosso-vinoso, per l'arrhenal giallo, e tale differenza di colorazione si mantiene per quantità molto piccole di sostanza, anche sotto il centesimo di mmg. per cm^3. Un fenomeno importante che si osserva per il cacodilato, è che, contemporaneamente al precipitato, si ha un forte odore di cacodile. Tale fenomeno, assolutamente particolare al cacodilato, si osserva a diluizioni assai forti: l'odore di cacodile si distingue nettamente alla diluizione di un decimillesimo di mmg, per $cm.^3$. pur non avendosi precipitato, ma soltanto una debole colorazione gialla. Questa reazione è assai più distintiva, perchè più sensibile, che non le solite reazioni differenziali date per il cacodilato e l'arrhenal, quale il differente comportamento rispetto ai sali di rame, argento, nichel, cobalto ecc.

Così, ottenendo anche con questi composti un precipitato, pensai di determinarli quantitativamente seguendo lo stesso metodo adottato per i composti inorganici di arsenico. Ma i risultati, specialmente per il cacodilato e l'atossile, furono assai lontani dal vero. Evidentemente con questi composti avvengono delle reazioni assai complesse; e poichè io attribuivo alla presenza della sostanza organica l'inesattezza dei risultati, ho pensato di decom-

porla coll'acido solforico concentrato. A tale scopo, in un palloncino di Jena a lungo collo introduco la quantità pesata di sostanza (quantità che varia fra i due e i quattro decigrammi), aggiungo 10 cm^3 di acido solforico concentrato e riscaldo con precauzione. In poco più di due ore si ottiene la mineralizzazione completa dell'arsenico. Il riscaldamento deve essere fatto su rete metallica e la fiamma non deve essere più lunga di 3 cm., nè toccare la rete: queste precauzioni si devono tenere specialmente per il cacodilato, perchè, per un riscaldamento troppo spinto, nel caso del cacodilato, si avrebbe sviluppo di ossido di cacodile. Siccome durante la reazione si ha riduzione dell'acido solforico, e quindi formazione di anidride solforosa, dopo raffreddamento faccio passare per aspirazione attraverso l'ambiente del palloncino una forte corrente d'aria, onde cacciare tutta l'anidride solforosa. Quindi verso il contenuto del pallone in un matraccio graduato da 100 cm^3., lavo ripetutamente il palloncino con acido solforico a 45° Bé e collo stesso acido porto poi a volume. Su una parte aliquota determino l'arsenico col processo da me descritto per l'esame dei composti inorganici [1].

Dati analitici:

I° Cacodilato sodico pesato gr. 0.264, trovato 0,26286; cioè in meno 0,43 %;

II° Cacodilato sodico pesato gr. 0,200, trovato 0,1994; cioè in meno 0.3 %.

La quantità di cacodilato idrato fu calcolata in base alla determinazione dell'acqua fatta a 100°. Il cacodilato sodico adoperato conteneva il 29.6 % di acqua, quantità che corrispondeva perfettamente colla determinazione volumetrica della farmacopea.

L'arrhenal è il metilarsinato sodico della formula:

$$AsO . (ONa)_2 . CH_3 + 6H_2O$$

Per la determinazione quantitativa di questo composto sono dati vari metodi. Astruc [2] lo determina titolandolo con acido

[1] Attualmente sto occupandomi per applicare il detto processo alla determinazione dell'arsenico nelle urine di ammalati sottoposti all'azione di salvarsan. E debbo fin d'ora menzionare che le difficoltà che s'incontrano applicando alle urine i varii processi di distruz. delle sost. organiche, vengono superate facilmente seguendo le indicazioni ultimamente proposte da Breteau in Comp. rend. *1911*. 152, 199.

[2] Comp. Rend., 134, 660 — 661.

in presenza di lacamuffa o di acido rosolico. Trillat e Adrian ([1]) precipitano l'arrhenal con eccesso di soluzione titolata di nitrato d'argento e determinano poi l'eccesso d'argento con uno dei soliti metodi. Bougault ([2]) ha proposto di determinarlo approfittando del fatto che il reattivo di Engel dà coll'arrhenal un precipitato che si può raccogliere su filtro. Poi l'A. fa cadere il precipitato col filtro in una bevuta, ossida con eccesso di iodio e determina questo eccesso con iposolfito sodico. Della natura del precipitato l'A. non dà chiare indicazioni. È chiaro che i due primi metodi possono dare risultati esatti soltanto con prodotti puri, vale a dire in assenza assoluta di sostanze estranee di reazione alcalina o di cloruri.

Ecco i risultati ottenuti col mio metodo:

I° Arrhenal pesato gr. 0,200: trovato 0,197; cioè in meno 0,15 %
II° » » » 0,2634 » 0,26285 » » 0,19 %.

L'atossile è il sale sodico dell'acido p. amidofenilarsinico.

La determinazione per questo composto mi diede i seguenti risultati:

Atossile pesato gr. 0,2664: arsenico trovato gr. 0,0591. Dalla proporzione:

75 (arsenico dell'atossile).: 230 (pm. atossile anidro) = 0.0591: x. si ha $x = 0,1883$ atossile anidro.

Calcolando come acqua la differenza tra l'atossile trovato e quello pesato (0,0781), e facendo la proporzione 0,1883 : 0,0781 = = 239 : x, si ha $x = 99,1$, che corrisponde a molecole 5,503 di acqua

La quantità d'acqua determinata così per via indiretta corrisponde perfettamente con quella trovata per essicazione a 100°.

L'atossile perde 29,31 % d'acqua, che equivale a molecole 5,50.

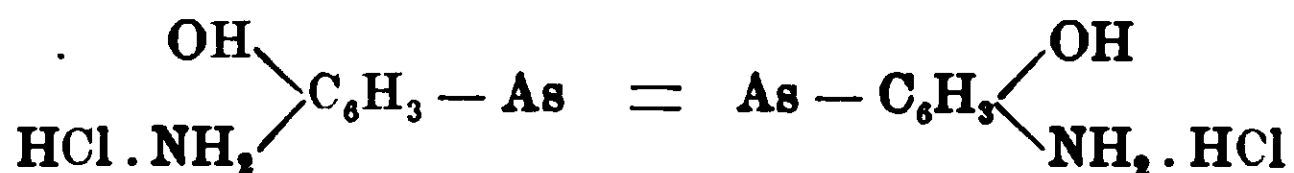
II. Atossile pesato 0,200: trovato 0,1998; cioè in meno 0,1 %.

Per l'atossile vengono dati alcuni metodi di determinazione. Uno di Labat ([3]) fondato sulla precipitazione del composto con eccesso di soluzione titolata d'argento. Inghersheimer e Rothmen ([4]) determinano l'atossile confrontando la colorazione che si ha aggiun-

([1]) Comp. Rend., 134, 1231 — 32.
([2]) Journ. de Pharm. et de chim., 1907, 261, 13.
([3]) Rep. Pharm. 1902, n. 2.
([4]) Jahr. Berich. 1909, 231.

gendo a gr. 0,02 di atossile sciolto in poca acqua, cm³ 1,4 di $HCl^N/_{10}$ e cm³ 0,8 di nitrito sodico $^N/_{10}$, versando dopo qualche minuto il tutto in cm³ 6,6 di soluzione $^N/_{100}$ di α-naftol e portando a 100, con la colorazione che si ottiene operando nel medesimo modo colla sostanza da analizzare. Infine Bougault ha applicato all'atossile il metodo già accennato per l'arrhenal. Mi riservo in un altro lavoro di controllare la sensibilità e l'esattezza di questi ultimi metodi.

L'ultimo composto arsenicale su cui ho esperimentato il mio metodo di determinazione quantitativa è il « *606* ». Questo composto è il dicloridrato del diossi-diamidoarsenobenzolo ed è stato preparato da Ehrlich e Hata. La sua formula di constituzione è la seguente:

$$\begin{matrix} OH \\ HCl \cdot NH_2 \end{matrix} \!\!>\! C_6H_3 - As = As - C_6H_3 \!<\!\! \begin{matrix} OH \\ NH_2 \cdot HCl \end{matrix}$$

Siccome finora nulla è stato pubblicato intorno al comportamento fisico chimico di questo composto, eccezione fatta per l'accenno della fabbrica sulla reazione acida della soluzione acquosa e sulla percentuale d'arsenico (34 %), così credo opportuno di premettere alla determinazione quantitativa il comportamento coi comuni reattivi.

Il « *606* » viene messo in commercio in fiale chiuse alla lampada, e si presenta sotto forma di polvere microcristallina di color giallo-canarino. A 175° si decompone senza fondere. Si scioglie in acqua con colorazione gialla e con reazione fortemente acida. In soluzione solforica a 45° Bè, contrariamente agli altri composti organici di arsenico, non precipita con KI. Con acido solforico concentrato, di densità 1,84, si ha viva reazione e svolgimento di anidride solforosa: e dopo ciò se si diluisce fino a 45° Bè, la soluzione fredda con KI precipita in giallo. Il nitrato d'argento a freddo dà prima una colorazione giallo-arancio, poi un precipitato gelatinoso di egual colore: col riscaldamento si ottiene una polvere nera che si scioglie in acido nitrico diluito, dando le reazioni di sali d'argento. Con cloruro mercurico a freddo si ha un precipitato giallo-chiaro, che col riscaldamento si trasforma in una polvere bianca, costituita da cloruro mercuroso.

Coi sali di nickel	dà precipitato	verde
» di cobalto	»	rosa
» di rame	»	azzurro
» di piombo	»	bianco
Colla miscela magnesiaca	»	bianco
Con acido picrico	»	giallo

Con ferro-cianuro precipita in verde: a caldo si ha svolgimento di acido cianidrico.

Con ferricianuro precipita in bruno verdastro: a caldo si ha riduzione in ferrocianuro. Col reattivo di Bettendorf si ha un precipitato bianco: dopo lungo riscaldamento il precipitato assume una leggera tinta gialla. Il reattivo di Engel dà un precipitato bianco, che, riscaldando, dapprima si scioglie e poi si precipita in giallo-scuro. Con bicromato di potassio in soluzione neutra si ha un precipitato bruno-verdastro: in soluzione acida per acido solforico si ottiene una colorazione rossa cupa. La reazione di Gutzeit si ottiene subito. Il liquido di Fehling viene ridotto a caldo.

Il comportamento quindi di questo composto è quello di un energico riduttore.

Determinazione dell'acqua per essicazione sull'acido solforico nel vuoto:

Gr. 0,1266 di sostanza perdettero gr. 0,0019

il che riferendo a 100 corrisponde a 8,60.

Determinazione dell'arsenico.

Sostanza pesata gr. 0,1246: arsenico trovato 0,0387 e riportando a 100 si ha un valore del 31,05. Tenendo conto dello stato d'idratazione del prodotto, e detraendo quindi l'umidità precedentemente calcolata, si ottiene una percentuale in arsenico del 33,94 ([1]).

Istituto chimico-farmaceutico e tossicologico della R. Università di Padova.

([1]) Negli *Archiv der Pharmazie* del 22-V-1911, pervenuto lungo la stampa della presente nota, a p. 241, si trova una pubblicazione di Gaebel sulla *determinazione quantitativa del salvarsan.* Il Gaebel ossida direttamente il salvarsan in soluzione acquosa con soluzione titolata di iodio, ma, poichè i risultati non corrispondono a quanto la teoria richiede, è costretto a ricorrere ad un fattore empirico per compensare le differense ottenute.

Sopra un nuovo e facile processo di depurazione dell' acido solforico.

Nota di G. BRESSANIN.

Per la purificazione ed in particolare per la disarsenicazione dell'acido solforico sono dati vari processi. Il principio fondamentale su cui tali processi si basano è la precipitazione dei composti arsenicali mediante idrogeno solforato o solfuri, e la distillazione dell'acido dopo filtrazione. Il Selmi propose di diluire l'acido solforico con acqua e distillarlo più volte con cloruro piombico secco, avendo cura di rigettare le prime porzioni che distillano, e ritenendo quelle che non danno le reazioni dell'arsenico. Lo Spica nel suo trattato (1) propone un processo che è la combinazione dei primi processi di precipitazione con idrogeno solforato e di quella del Selmi di distillazione con cloruro piombico secco. La *Farmacopea Ufficiale* nella prima edizione consiglia di ossidare i composti arseniosi in arsenici, mediante biossido di manganese: ma con questa ossidazione, osserva lo Spica, non si raggiunge lo scopo, in quanto che ad alta temperatura l'arsenico in piccola quantità passa nel distillato anche quando è sotto forma di composti al massimo. L'operazione finale in tutti i processi di purificazione finora proposti è la distillazione: operazione sempre delicata e non scevra di pericoli, poichè spesso avvengono dei sussulti che possono provocare o la rottura del recipiente o il passaggio del liquido nel collettore.

Occorrendomi, per alcune mie ricerche, dell' acido solforico esente di arsenico, ho pensato di applicare alla purificazione dell'acido la reazione che Seybel e Wikander (2) idearono per la ricerca dell'arsenico nell'acido solforico e che Blattner e Brasseur (3) applicarono alla determinazione quantitativa. Tale reazione avviene quando all'acido solforico della concentrazione di 45° Bé, si aggiunge una soluzione di ioduro di potassio al 30 °/₀. In altre mie pubblicazioni (4) ho dimostrato che il processo di determinazione

(1) Chim. medico farm. e toss., p. I, p. 282.
(2) Chem. Centralblatt, 1902, I, p. 499.
(3) Chem. Centralblatt, 1904, I, p. 1173.
(4) Atti Istituto Veneto S. L. A., 1911, Tomo LXX, p. 951-962.

dell'arsenico, come fu messo in pratica da Blattner e Brasseur, vale anche per tutti i composti arsenicali ed antimoniali, al massimo ed al minimo, inorganici ed organici, osservando che per i composti di antimonio è necessario di operare in acido solforico della concentrazione di 50° Bé. Ulteriori mie ricerche hanno dimostrato che in soluzione solforica anche lo stagno, il rame, il cadmio, il piombo precipitano come ioduri quando siano trattati con ioduro di potassio e che il selenio precipita allo stato metalloidico. L'acido nitrico e l'acido nitroso vengono ridotti in biossido di azoto. Ho osservato pure che una soluzione solforica di arsenico, contenente mg. 0,001 di As per centimetro cubico, precipita subito con ioduro di potassio: una soluzione contenente mg. 0,0005 per centimetro cubico precipita dopo qualche tempo. Non precipitano il mercurio ed il bismuto: il precipitato che prima si forma si discioglie nell'eccesso di reattivo. Gli elementi del terzo gruppo e dei gruppi successivi non danno alcun precipitato.

Ora il processo che io propongo per la depurazione dell'acido solforico consiste nel portare l'acido alla concentrazione di 50° Bé e, dopo raffreddamento, nell'aggiungere 10 centimetri cubici per litro di una soluzione di acido iodidrico al 30 °/₀. La sostituzione dell'acido iodidrico all'ioduro di potassio ha lo scopo di non introdurre nell'acido da depurarsi alcun elemento fisso, e la precipitazione avviene egualmente completa. Si lascia riposare per 12 ore e poi si filtra alla pompa, mediante un filtro costituito di uno strato inferiore di lana di vetro e uno superiore di pasta finissima di amianto, lavata con acido cloridrico. Il filtro tutto, prima di operare, si lava con lo stesso acido da filtrarsi, rigettando le prime porzioni passate. L'acido che filtra è colorato per lo iodio che si è messo in libertà. La eliminazione dello iodio si fa per riscaldamento, e questa è l'operazione più delicata di tutto il processo, in quanto che bisogna scegliere dei recipienti di buon vetro non attaccabile dall'acido. Delle esperienze eseguite in capsule di porcellana ed in recipienti di vetro comune hanno dato un prodotto che conteneva traccie d'arsenico. Evidentemente la vernice delle capsule ed il vetro dei recipienti erano arseniferi.

Eseguendo l'operazione in recipienti sicuramente non arsenicali (ad es. di vetro di Jena) si ottiene un acido che non dà la reazione di Gutzeit; ed avendo cura di applicare al pallone un tubo

a sviluppo che peschi in una soluzione di potassa si può ricuperare quasi tutto lo iodio dell'acido iodidrico non impiegato nella precipitazione.

Credo superfluo far notare l' importanza pratica del metodo che permette di ottenere con facilità un acido assolutamente puro, sia per usi analitici che tossicologici, senza bisogno di ricorrere ai metodi lunghi e talvolta pericolosi che richiedono la distillazione.

Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologia della Regia Università di Padova.

Perclorati idrati e ammoniacati di cobalto, nichel, manganese, cadmio, zinco, rame.

Nota di R. SALVADORI.

(Giunta il 29 dicembre 1911).

Già ebbi occasione in precedenti lavori [1] di far rilevare che le soluzioni ammoniacali dei sali di cobalto, nichel, manganese, cadmio, zinco, precipitano in presenza di perclorato ammonico e che i composti ottenuti sono degli ammoniacati; ora col presente lavoro mi sono proposto di studiare più addentro tali combinazioni, e prima di tutto ho ricercato se fosse stato possibile ottenere per precipitazione composti analoghi da tutti quei metalli i cui sali non precipitano in soluzione di ammoniaca sola.

I sali di litio, quelli di magnesio e dei metalli alcalino-terrosi non precipitano affatto col perclorato ammonico ammoniacale; così pure non precipitano i sali d'argento e di tallio.

Il perclorato di mercurio dà in principio un precipitato che si ridiscioglie in un eccesso di reattivo, però col riposo si separano dei cristalli aghiformi che saranno oggetto di un prossimo studio.

Dai sali di rame, quantunque solo da soluzioni molto concentrate, si possono ottenere tuttavia per precipitazione con perclo-

[1] Gazz. Chim. It. 1910 II.

rato ammonico degli ammoniacati, ed è per ciò che insieme ai metalli già ricordati ho aggiunto nello studio dei loro composti ammonici anche quello di rame.

Non trovandosi nella letteratura che poche e incerte notizie sui perclorati idrati, ho creduto necessario di estendere anche in questo campo le mie ricerche.

Perclorato di cobalto.

Perclorato di cobalto idrato. — Di questo sale fu dato solo un breve cenno dall'Alvisi ([1]) e fu descritto da me sommariamente in un precedente lavoro ([2]).

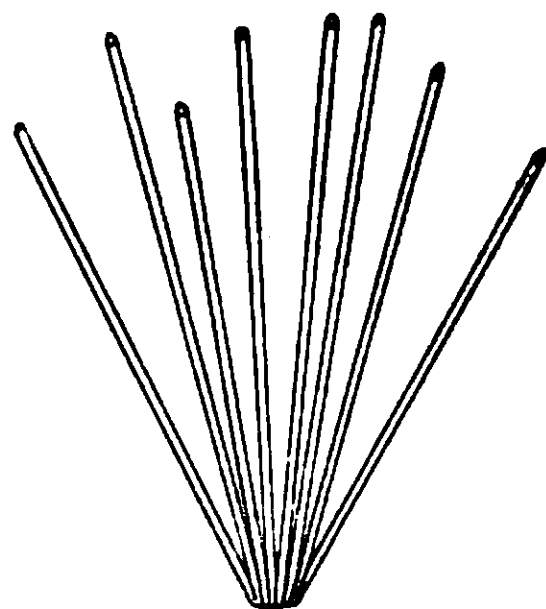
Il perclorato di cobalto $Co(ClO_4)_2 6H_2O$ è un sale rosso che cristallizza in prismi allungati i quali si formano quasi sempre attorno a un nucleo comune secondo la figura 1.

Fig. 1

$Co(ClO_4)_2 6H_2O$

Scaldando il sale anche moderatamente non si riesce a farlo fondere nella propria acqua di cristallizzazione perchè perdendo dell'acqua si trasforma dapprima in una sostanza violacea e poi, con forte deflagrazione, in ossido di cobalto mentre si sviluppa ossigeno, acido cloridrico e cloro. Sull'acido solforico e nel vuoto non perde acqua.

Di questa sostanza fu determinata la variazione della tensione di vapore col variare della temperatura.

L'esperienza fu condotta entro un tensimetro (fig. 2) costituito da un tubo di vetro piegato a doppia squadra. La parte

([1]) Gazz. Chim. It. 1901; 11, 289.

L'Alvisi nella sopra citata nota descrive il perclorato di luteo cobalto anidro mentre da me fu preparato il perclorato cristallizzato con una molecola di acqua. Tale differenza dipende dal diverso modo di operare la cristallizzazione.

Invece di precipitare il composto dalla soluzione a bollore, per semplice raffreddamento come indica l'Alvisi, io congelavo la soluzione di perclorato di luteo cobalto lasciando struggere la massa congelata sopra un filtro per raccogliere i cristalli che analizzavo dopo averli lavati con acqua a 0° e successivamente con alcool ed etere; questi corrispondevano al sale con una molecola di acqua di cristallizzione.

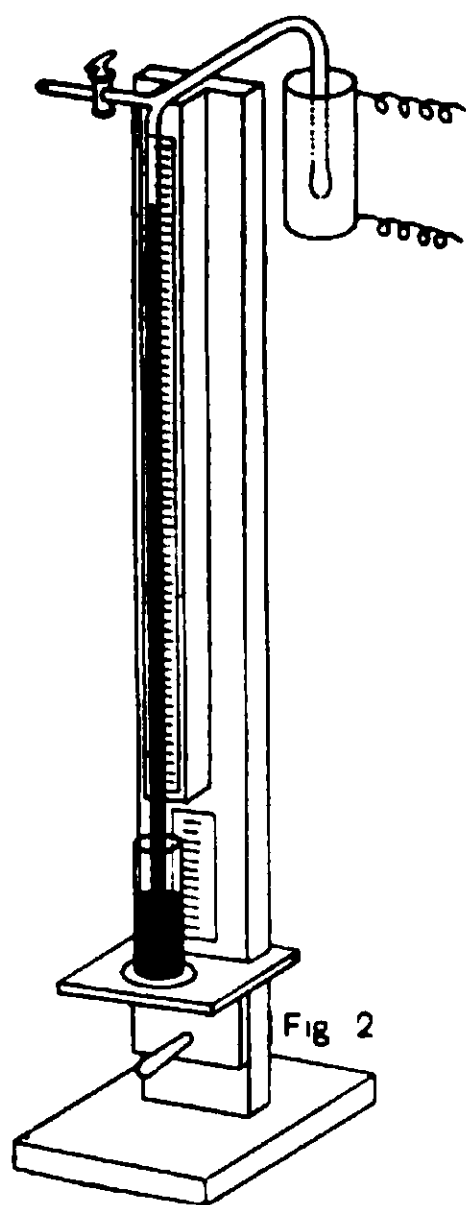
([2]) Vedi Salvadori. Op. c.

chiusa era affondata entro un piccolo vaso poroso di porcellana rivestito di nichelina tutta coperta da un grosso strato di amianto.

Il riscaldamento si effettuava per mezzo della corrente elettrica di strada aumentando gradatamente l'intensità della corrente e perciò la temperatura con l'introduzione di lampadine. Due termometri legati ed aderenti al tensimetro segnavano l'andamento della temperatura (¹).

Fig 2

L'altra parte aperta del tubo tensimetrico pescava entro un cilindretto graduato pieno di mercurio. Il vuoto si praticava con una pompa Goerik a olio per mezzo del robinetto laterale.

Le pressioni si leggevano direttamente sul tensimetro tenendo conto delle variazioni di livello della vaschetta. Introducendo nel tensimetro un poco di perclorato di cobalto cristallizzato si ottennero i seguenti risultati:

temperature C°	tensioni mm (¹)
25°	——
87°	16
130°	32
145°	39,4
153°	41.6
170°	41,6
182°	41,6
197°	49,3
207°	60
212°	94
220°	256

Sopra questi dati fu costruita la curva indicata dalla fig. 3. Da questa possiamo subito vedere come la tensione di vapore

(¹) Nelle ultime ricerche sostituii ai termometri la pinza termoelettrica ferro-constantana.

(¹) Nell'interno del tensimetro eravi costantemente all'inizio della esperienza una pressione che variava da 3 a 4 mm. perchè a tanto si arrivava con la pompa.

aumenti lentamente con l'aumentare della temperatura. Da 153° fino a 180° si ha un arresto che corrisponde alla formazione del composto violetto il quale probabilmente è il perclorato con 4 molecole; subito dopo incomincia la decomposizione rapida con sviluppo di ossigeno. cloro, acido cloridrico ecc.

I perclorati dei metalli pesanti sono generalmente descritti come sali fortemente igroscopici tanto che in commercio. quelli che si trovano, sono venduti in soluzione.

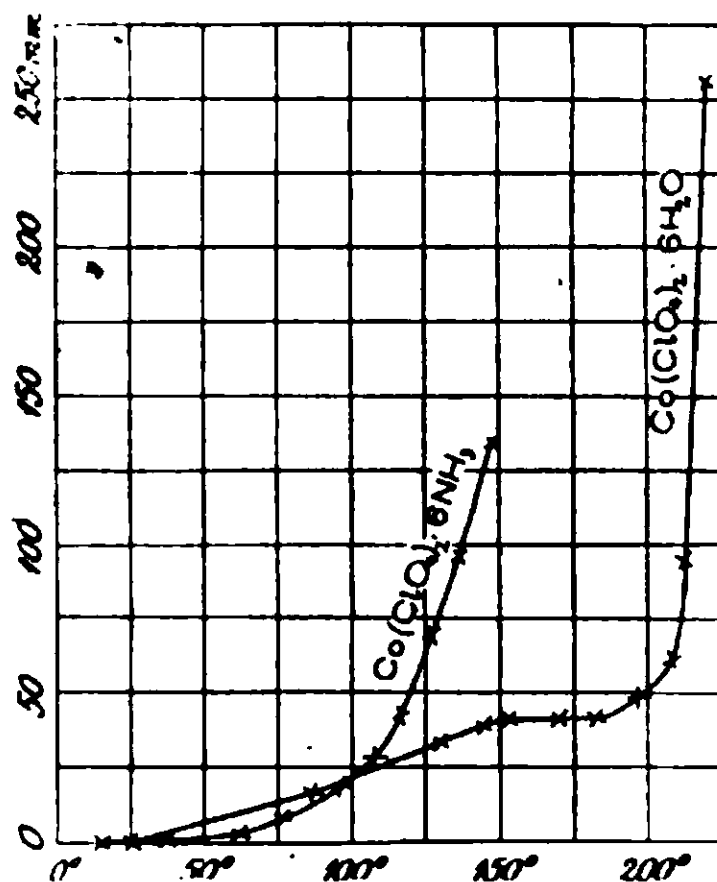
Ho voluto formarmi un criterio di tale igroscopicità a proposito dei perclorati di cobalto, di nichel e di manganese.

Fig. 3

Per tale scopo ho preso quantità presso a poco eguali di ciascun perclorato: gr. 1,09 di perclorato di cobalto; gr. 1.0988 di perclorato di nichel e gr. 1 0606 di perclorato di manganese, e le ho messe entro tre pesa filtri del diametro di quattro cm. ognuno, in modo che la sostanza potesse essere completamente sparsa sul fondo del pesa filtro. Lasciai i tre pesa filtri sull'acqua alla temperatura costante di 18°.

I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabelletta:

Giorni	aumento di peso %		
	percl. di Co.	percl. di Ni.	percl. Mn
1	39.20	42,80	36,30
6	110,20	136,00	134,70
12	161,4[illegible]	190,00	188.30
17	167.40	230,00	220,30
22	173,20	249,00	247,50

Fu pure determinata la solubilità di queste sostanze e si trovò che a 18° gr. 1 di perclorato di cobalto si scioglie in gr. 0,386 di acqua; gr. 1 di perclorato di nichel alla stessa temperatura si scioglie in gr. 0.374 di acqua e gr. 1 di perclorato di manganese

si scioglie in gr. 342 di acqua. Tale solubilità si riferisce ai sali cristallizzati con $6H_2O$. [1]

Ora considerando l'acqua attirata nelle prime 24 ore si vede che essa corrisponde precisamente a quella necessaria alla soluzione completa; gli assorbimenti ulteriori riguardano per ciò la soluzione, e le differenze che si notano, marcate per il perclorato di cobalto rispetto agli altri due, meno sensibili fra la soluzione di perclorato di nichel e quella di manganese, dipendono, con tutta probabilità, non solo dalla proprietà igroscopica ma anche dalla velocità di diffusione del sale in seno alla soluzione.

Perclorato di cobalto-ammonico. — Il composto rosa corrispondente alla formula $Co(ClO_4)_2 . 6NH_3$ fu pure da me descritto nel sopra citato lavoro e si ottiene facilmente da una soluzione qualunque di un sale cobaltoso, per aggiunta di perclorato di ammonio in soluzione ammoniacale. Ma il perclorato di cobalto con l'ammoniaca sola, oppure con l'ammoniaca e l'acqua può dare tutta una serie di combinazioni di cui potei preparare le seguenti:

1	$Co(ClO_4)_2 6NH_3$	di colore	rosa-pallido
2	$Co(ClO_4)_2 4NH_3$	»	porpora
3	$Co(ClO_4)_2 3NH_3$	»	rosso scuro
4	$Co(ClO_4)_2 4NH_3 . 2H_2O$	»	azzurro
5	$Co(ClO_4)_2 3NH_3 . 3H_2O$	»	verde
6	$Co(ClO_4)_2 2NH_3 . 2H_2O$	»	giallognolo.

Il passaggio dal composto con sei molecole di ammoniaca a tutti gli altri successivamente fino a quello con tre molecole di ammoniaca e tre di acqua si compie assai semplicemente e dipende dalle condizioni di temperatura e dalla tensione del vapore e dell'ammoniaca, così chè per questi passaggi si possono istituire delle vere e proprie reazioni reversibili.

Il composto con due molecole di ammoniaca e due di acqua $Co(ClO_4)_2 2NH_3 . 2H_2O$ sembra essere la forma stabile verso cui ten-

[1] Se si calcola la solubilità riferendoci ai sali anidri si trova: per il cobalto, gr. 1 di sale anidro in gr. 0.966 di acqua e per il nichel, gr. 1 di sale anidro in gr. 0,964 di acqua. I Sigg. Golblum e Terlikowski, in un recentissimo lavoro, trovarono per il perclorato di cobalto anidro a 18°, gr. 1 in gr. 1,05 di acqua e per il perclorato di nichel, gr. 1 in gr. 0.913 di acqua. MM. H. Golblum e F. Terlikowski. Bull. Soc. Chim. Febb. 1912 pag. 146.

dono tutte le altre combinazioni ammoniacate e idrate del perclorato di cobalto.

Giova notare però che mentre per i composti segnati dall'1 al 5 si possono avere i passaggi reversibili semplicemente scaldando, idratando, o facendo agire una corrente di ammoniaca secca, passaggi che sono resi assai evidenti dalle marcate differenze di colore; dal composto segnato al N. 6 non si può più risalire agli altri. Il suo comportamento è anche diverso dagli altri, poichè non solo con l'acqua non dà più colorazioni azzurre o verdi, ma sembra rimanere inalterato; inoltre è insolubile nell'ammoniaca e con gli acidi anche diluiti mette in libertà subito dell'ossido di cobalto; anche a debole calore si decompone mettendo in libertà in principio dell'ossigeno e solo a temperatura più elevata si decompone con deflagrazione. In altri termini questa sostanza si comporta come un mescolanza di idrato di cobalto e perclorato ammonico:

$$CO(ClO_4)_2 2NH_3 . 2H_2O = Co(OH)_2 + 2NH_4ClO_4$$

Difatti, come ho già fatto notare se si abbandona all'aria il composto rosa esammonico, in principio non si osserva variazione notevole di peso, e la sostanza diventa verdastra; poi si accentua una sensibile perdita di peso e la sostanza va diventando giallognola mantenendosi invariata.

Tenendo calcolo della costituzione primitiva della sostanza, della perdita di peso e della quantità di ammoniaca rimasta, si ottiene. per il residuo, la composizione corrispondente a

$$Co(ClO_4)_2 2NH_3 . 2H_2O .$$

Esperienza I. — Gr. 0,6650 di $Co\ (C10_4)_2 . 6NH_3$ furono abbandonati a sè per circa 10 mesi all'aria umida; il colore passò gradatamente dal rosa al verde e finalmente al giallo-creta; dopo tre mesi si ebbe una perdita di circa il 4 $^0/_0$, dopo 6 mesi del 6 $^0/_0$ circa e finalmente dopo dieci mesi si ottennero gr. 0,6080 di sostanza pari ad una perdita del 8,65 $^0/_0$; peso che mantenne costante per altri tre mesi. Naturalmente prima di ogni pesata si seccava la sostanza sulla anidride fosforica.

Sopra il residuo si determinò l'ammoniaca, e gr. 0,4361 di sostanza diedero gr. 0,04355 di NH_3; pari al 9,98 $^0/_0$ di ammoniaca.

Esperienza II. — Gr. 0,2098 del composto rosa furono mantenuti fino a peso costante a 90°, ottenendo così un residuo di grammi 0,1892 del composto rosso porpora tetrammonico. Tale

residuo fu abbandonato all'aria umida e si raggiunse la costanza del peso dopo quasi sei mesi; ottenendo gr. 0,1916 del composto giallo-creta. Gr. 0.1814 di questo composto diedero per distillazione gr. 0,01815 di ammoniaca.

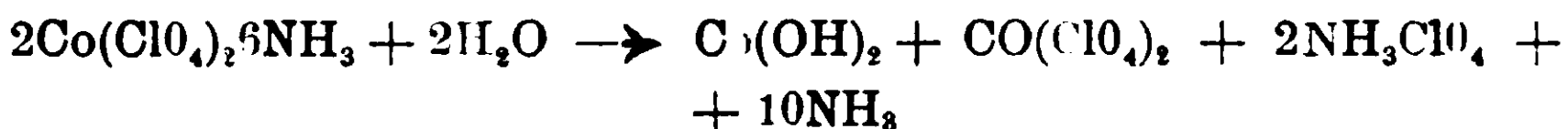
Perdita di peso trovata 8,68 %; ammoniaca rimasta 10,01 %.

Calcolando in base a questi risultati la costituzione del composto per il passaggio da $Co(ClO_4)_2 6NH_3 \rightarrow Co(ClO_4)_2 2NH_3 2H_2O$ si ottiene:

	trovato		calcolato
	I	II	
Co	17,65	17,80	17,98
ClO_4	61,38	61,44	61,60
NH_3	9,98	10.01	10,36
H_2O	10.99	10,75	10.76

La tendenza alla trasformazione in idrato metallico e perclorato ammonico è generale a tutta questa serie di ammoniacati. ma mentre tale trasformazione avviene rapidamente per alcuni composti, come per il perclorato di manganese, per altri avviene lentissimamente, come per il perclorato di nichel.

Una reazione analoga avviene se il perclorato esammonico si fa bollire con l'acqua; si sviluppa una parte della ammoniaca mentre un'altra parte resta in soluzione come perclorato ammonico; ma in questo caso una certa quantità del metallo è pure portato in soluzione allo stato di perclorato. Vale a dire la reazione si compie secondo la equazione:

$$2Co(ClO_4)_2 6NH_3 + 2H_2O \rightarrow Co(OH)_2 + Co(ClO_4)_2 + 2NH_3ClO_4 + + 10NH_3$$

Esperienza: Gr. 0,1984 di sostanza dopo ebollizione con acqua sola diedero gr. 0.01145 di ammoniaca.

Rapporto fra l'ammoniaca sviluppatasi e quella rimasta:

calcolato secondo l'equazione sopra scritta 1 : 5

trovato 1 : 4,8

Tenendo conto che il sale ammonico stesso per prolungata ebollizione sviluppa non trascurabili quantità di ammoniaca [1] i risultati si debbono considerare concordanti. Tale modo di reagire è generale per tutta questa serie di ammoniacati.

[1] W. Smith Jour. Soc. Chem. 30 253.

Tutte le altre combinazioni ammoniacate e idrate del perclorato di cobalto si ottengono dal composto esammonico rosa. Questa combinazione è stabile se mantenuta in un recipiente chiuso e fuori dall'umidità: perde ammoniaca rapidamente se mantenuta sull'acido solforico, lentissimamente sull'anidride fosforica, la perdita di peso è quasi insensibile sul cloruro di calcio. Il perclorato di cobalto esammonico è stabile pure in presenza di una soluzione concentrata di ammoniaca e perclorato ammonico; in una soluzione concentrata di ammoniaca fuori dal contatto dell'ossigeno, si scioglie, a caldo, e torna precipitare a freddo in minutissimi cristalli con un colore rosa molto più intenso. la soluzione ammoniacale è rosso-rosa.

Se alla soluzione ammoniacale oppure al precipitato in contatto della soluzione d'ammoniaca si addiziona dell'acqua, nel punto di contatto con questa si forma il composto azzurro che sparisce per agitazione; continuando ad aggiungere acqua allora tutto il precipitato diventa azzurro e poi lentamente verde; iniettando in questa miscela dell'ammoniaca si ritorna al composto rosa Lo scambio perciò fra l'ammoniaca e l'acqua per l'azione di massa è evidente.

Tali esperienze si possono ripetere convenientemente capovolgendo sul mercurio una campanella riempita pure di mercurio. Entro la campanella si fa salire un poco della soluzione di perclorato di cobalto, poi un poco del reattivo ammonico, si ottiene così il precipitato rosa-chiaro. Introducendo dell'ammoniaca concentrata e scaldando cautamente, il precipitato si ridiscioglie in massima parte e la soluzione è rosso-rosa; col raffreddamento si raccoglie sul mercurio una sostanza cristallina rosso-rosa. Se si introduce qualche goccia di acqua, si forma nella parte inferiore al contatto con l'acqua un anello azzurro che sparisce coll'agitazione se l'acqua introdotta è poca, ma se l'acqua è sufficiente, tutta la massa diventa azzurra e col riposo si separa un precipitato che va assumendo un colore verde cupo. Se finalmente si introduce dell'ammoniaca concentrata, o meglio, si manda del gaz ammonico, tutto il precipitato ridiventa rosa.

Introducendo dell'ossigeno invece di acqua, la soluzione ammoniacale imbrunisce piuttosto rapidamente. l'ossigeno viene assorbito e dopo qualche ora tutto il precipitato passa in soluzione,

la quale per trasparenza è di color rosso sangue; per aggiunta di acido perclorico e successiva concentrazione a bagno-maria si separa il perclorato di luteo cobalto.

Reazioni analoghe si ottengono se si incorpora del perclorato di cobalto esammonico dentro un foglio di carta da filtro. Per azione del calore la carta diventa rosso-porpora, tale colorazione diventa immediatamente verde-azzurra per azione del vapore di acqua e se questa azione non è stata troppo prolungata, una corrente di gas ammoniacale fa ritornare la carta da filtro rosa pallido.

Tali trasformazioni si possono seguire quantitativamente. Un composto pentammonico $Co(ClO_4)_2 5NH_3$ di color porpora si ottiene manentendo per molto tempo il perclorato esammonico sull'anidride fosforica, la perdita di ammoniaca è favorita dalla temperatura ma per raggiungere la costanza del peso essa deve mantenersi inferiore ai 40°.

Esperienza: Gr. 0,3630 di sos anza introdotta nell' essicatore sulla anidride fosforica in dicembre a una temperatura che si aggirava intorno ai 12° perdettero solo l'1,6 % in tre mesi, mantenendosi costante il peso per tutto il mese di marzo. Posta la sostanza in un ambiente in cui la temperatura variò dai 20° ai 30° si ebbe una perdita del 4,64 % e il peso per tutta l'estate si mantenne a questo punto invariato. La sostanza da rosa diventò porpora.

Perdita di peso calcolata: 4,71
trovata: 4,64

Se si mantiene il perclorato esammonico ad una temperatura di 85° in corrente di aria secca si ha una perdita di peso che per le prime due ore è del 9,20 %, dopo quattro ore del 9,30 %, dopo dieci ore del 9,65 %, e dopo altre dieci ore del 9,85 %; solo spingendo la temperatura a 100° dopo dodici ore si arriva al 10,42 %. La sostanza è di un bel colore rosso-porpora.

Perdita di peso calcolata per il passaggio dal composto esammonico a quello tetrammonico $Co(ClO_4)_2 . 4NH_3$: 9,45

trovata a 35° { 9.20, 9,30, 9,65

La temperatura più conveniente per la preparazione del composto tetrammonico è quella di 70°, poichè a questa temperatura il peso si mantiene costante entro lo spazio anche di dieci ore.

Alla temperatura di 100-105° il composto rosa perde in dieci ore il 12.05 % di peso ma non si arriva mai ad avere a questa temperatura la costanza del peso e la sostanza va diventando nera decomponendosi.

Perciò per via secca è solo possibile passare dal composto esammonico a quello tetrammonico.

La combinazione $Co(ClO_4)_2 4NH_3$ è avidissima di ammoniaca che viene assorbita rapidamente con formazione del composto esammonico.

Intoducendo un poco di sostanza rosso-porpora entro una campanella piena di ammoniaca secca e capovolta sul mercurio, si vede questo salire rapidamente entro la campanella e la sostanza da rosso-porpora passa al rosa pallido.

Il composto tetrammonico è pure avido di acqua, di cui ne assorbe tre molecole per trasformarsi nella combinazione verde triacquo triammonico $Co(ClO_4)_2 . 3NH_3 . 3H_2O$, perdendo una molecola di ammoniaca.

Aumento di peso secondo

$$Co(ClO_4)_2 . 4NH_3 \longrightarrow Co(ClO_4)_2 3NH_3 . 3H_2O :$$

Calcolato = 10,60 %

trovato = 11,04 %

Alla stessa combinazione si arriva dal composto esammonico per azione del vapore d'acqua.

Per la trasformazione

$$Co(ClO_4)_2 6NH_3 \longrightarrow Co(ClO_4)_2 3NH_3 . 3H_2O$$

	calcotato	trovato
Aumento di peso	0,81	0,83
perdita di ammoniaca	14,16	14,45

Tale combinazione triacquo-triammonica, sottoposta a 85° alla azione dell'aria secca perde tutta l'acqua e si trasforma nella combinazione triammonica $Co(ClO_4)_2 . 3NH_3$ di color rosso-scuro; la quale per ulteriore perdita di ammoniaca diventa nera per la formazione di ossido di cobalto.

Se invece di fare agire il vapore d'acqua sul composto esammonico si fa agire una corrente di aria umida, si ottiene la combinazione $Co(ClO_4)_2 . 4NH_3 . 2H_2O$.

Per la trasformazione

$$Co(ClO_4)_2 . 6NH_3 \longrightarrow Co(ClO_4)_2 . 4NH_3 . 2H_2O :$$

	calcolato	trovato
Perdita di ammoniaca	9,45	9 70 %
aumento di peso	0.55	0,48 %

Tale reazione fu compiuta ponendo la sostanza entro una navicella di porcellana, in corrente di aria umida a temperatura ordinaria per molte ore, fino a peso costante. Dal composto azzurro, così ottenuto, si riottiene facilmente il composto rosso-porpora tetrammonico, se si mantiene la navicella con la sostanza in corrente di aria secca, a 85° circa, fino a peso costante; è inutile ripetere che lasciando raffreddare in corrente di ammoniaca si riottiene il composto esammonico.

In questo modo si sono potuti effettuare tutti i passaggi delle diverse reazioni reversibili.

Esperienza tensimetrica — Per tale esperienza si adoperò il perclorato esammonico introdotto nel solito tensimetro.

I valori ottenuti in mm. di mercurio con graduale riscaldamento della sostanza sono:

temperature	tensioni mm.
15°	—
37°	—
62°	—
77°	7.6
97°	19,7
107°	27,3
117°	42,6
127°	68,5
137°	97.3
148°	132,0

A 148° il composto è ancora rosso-porpora, e sospendendo a questo punto il riscaldamento si vede il mercurio risalire rapidamente nel tensimetro e ritornare nelle primitive condizioni mentre la sostanza ridiventa rosa. Ciò significa che fino alla temperatura

di 148° non si separa che dall'ammoniaca, a una temperatura superiore incomincia la decomposizione rapida con sviluppo di ossigeno, di azoto, con formazione di acqua, acido cloridrico cloro; decomposizione che io ho creduto opportuno di non spingere oltre perchè, esperienze preliminari mi avvertirono, che scaldando questi perclorati metallo-ammoniaci in tali condizioni, danno sempre origine a delle formidabili esplosioni.

La curva indicata dalla fig. 3, costruita sopra i valori soprascritti mostra un andamento uniforme, un passaggio graduale attraverso alle diverse combinazioni meno ricche di ammoniaca senza arresti di tensione entro limiti di temperatura sensibili.

E' notevole il fatto che a basse temperature, la tensione del composto ammoniacale è inferiore a quella dell' idrato, l' incontro delle due curve avviene ad una temperatura assai prossima a 100°. Da questo punto in poi la tensione del composto ammoniacale aumenta assai più rapidamente di quella del composto idrato e tutte e due le curve tendono a diventare parallele.

La velocità con cui procedeva il riscaldamento era di un grado per ogni minuto. La curva è quella che comunemente si ottiene per tali composti ammoniacali [1], e rappresenta un equilibrio fra l'ammoniaca e l'ammoniacato, variabile con le condizioni di temperatura e pressioni precisamente come nel caso di una dissociazione.

Nel dubbio che la velocità di riscaldamento, durante l' esperienza, fosse superiore a quella di decomposizione, ho creduto opportuno non solo riscaldare in un modo assai più lento, ma di mantenere ciascuna temperatura costante per un certo tempo, entro il quale, anche il tensimetro si manteneva costante. Inoltre le misure della temperatura furono fatte con la ceppia termoelèttrica di ferro-costantana.

Anche in questo caso si è ottenuta una curva perfettamente identica a quella già descritta. Tuttavia si accentua meglio una variazione di velocità di separazione di ammoniaca intorno ai 100°; probabilmente fra gli 80 e i 100° si determina la formazione del

[1] Cfr. Jarry - Com. Rend. 124; 288 sul cloruro di argento ammoniacale. Chauvenet E. Ann. de Chim. e Phy. 8 Serie 1911. 275 sul cloruro di torio-mmoniacale.

composto tetramonico e la curva al disopra dei 100° è quella di equilibrio fra l'ammoniaca e tale composto.

La temperatura fu elevata fino a 165° e non si ebbe ancora il minimo sviluppo di ossigeno o di altri gaz perchè per raffreddamento si ritornò perfettamente nelle condizioni di prima e il composto da rosso-porpora ritornò rosa.

Perclorato di nichel.

Perclorato di nichel idrato. - Di questo sale è fatto cenno dal Groth [1] in uno studio comparativo dei perclorati coi permanganati. Fu tentata da lui la preparazione per doppia trasformazione dal solfato di nichel e perclorato di bario senza però riuscire ad ottenere il sale cristallizzato che è descritto semplicemente come un sale assai igroscopico e solubilissimo in alcool.

Con lo stesso sistema era stato pure tentato dal Groth la preparazione di un doppio, sale mescolando insieme al solfato di nichel del perclorato di ammoniaca e perclorato di bario, ma il risultato fu negativo.

Il perclorato di nichel $Ni(ClO_4)_2 . 6H_2O$ fu da me preparato sciogliendo a debole calore il carbonato di nichel nell'acido perclorico diluito. La soluzione fatta con eccesso di carbonato, fu tirata a piccolo volume a bagnomaria poi filtrata e tornata ad evaporare a bagnomaria fino a consistenza sciropposa. Abbandonando a sè tale soluzione sull'acido solforico si riesce ad ottenere dei magnifici cristalli prismatici allungati molto simili a quelli del perclorato di cobalto quantunque più grossi e disposti generalmente senza alcuna simmetria fra loro.

Fatta una determinazione elettolitica di nichel, da gr. 0.8784 di sostanza si ottennero gr. 0.1414 di Ni: e da gr. 0,5740 di sostanza si ottennero gr. 0,4172 di AgCl:

Per $Ni(ClO_4)_2 6H_2O$	calcolato	trovato
Ni -	16.05	16.09 %
Cl -	19.36	19.76 %

Il sale così ottenuto è di colore verde azzurro, fortemente igroscopico come fu dimostrato a proposito del perclorato di co-

[1] Groth P. Pogg Ann. 133 (1868) 226. — V. anche Gmelin - Kraut's - VII Ed. Vol. V° pag. 88.

balto. E' stabile sul cloruro di calcio e sull'anidride fosforica, perde lentamente l'acqua di cristallizzazione se mantenuto a lungo sull'acido solforico.

Scaldato in stufa ad aria a 125° fonde nella propria acqua di cristallizzazione perdendo il 9.76 °/° di peso, corrispondente a due molecole di acqua: calcolato: 9.97 °/₀.

La massa fusa è verde chiaro, cristallina, straordinariamente igroscopica e corrisponde al perclorato tetraidrato.

L'esperienza tensimetrica pel sale idrato, (fig. 4.) riconferma la formazione del composto con 4 molecole, se non che nel tensimetro la fusione avviene alla temperatura di circa 137°.

I valori della tensione di vapore osservata col tensimetro sono raccolti nella seguente tabella:

temperature	tensioni mm
26°	—
87°	11,0
112°	16,3
137° fusione	26,2
187°	36.6
232°	36.6
242°	44,0
257°	50,6
262°	67,0
267°	137,0
268°	179,0

La tensione di vapore si mantiene costante fra i 187° e 232° e corrisponde al composto con quattro molecole di acqua.

Oltre i 240° incomincia la decomposizione rapida con formazione dei soliti prodotti, quantunque in questo caso vi sia una maggiore tendenza alla formazione di cloruro di nichel, che resta di colore giallo come residuo insieme all'ossido.

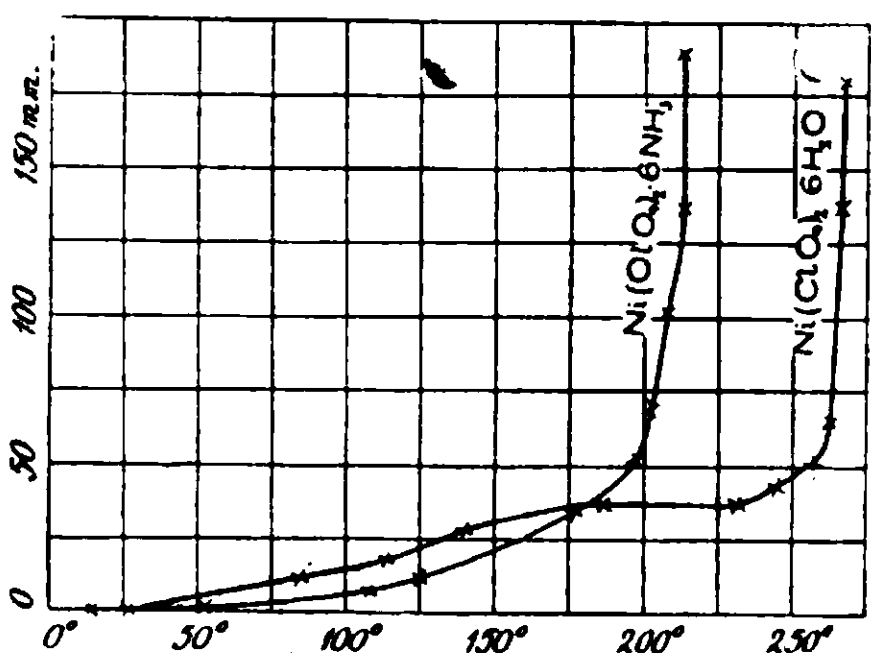



Fig. 4

Il perclorato di nichel differisce per ciò da quello di cobalto

per la formazione dell'idrato con quattro molecole di acqua e per una minor tendenza alla ossidazione durante il processo di decomposizione. Per queste proprietà il sale di nichel tenderebbe a rassomigliare al sale di di zinco e a quello di cadmio.

Perclorato di nichel-ammonico. — Qualunque sale solubile di nichel dà con la soluzione ammoniacale di perclorato di ammonio un precipitato violaceo insolubile in eccesso di reattivo e corrispondente alla composizione Ni $(ClO_4)_2 6NH_3$.

Gr. 0,4900 di sostanza ottenuta dalla soluzione di perclorato di nichel con perclorato ammonico ammoniacale diedero gr. 0,0802 di nichel:

per $Ni(ClO_4)_2 6NH_3$ calcolato = 16,36 %
trovato = 16,32 »

Questo composto è assai più stabile della corrispondente combinazione di cobalto. Il suo peso rimane costante tanto sul cloruro di calcio, che sull'anidride fosforica. Lasciato per dieci ore in stufa di acqua non diminuì di peso e così nessuna perdita si ebbe per due ore a 105°. Incomincia a decomporsi a 110° trasformandosi in principio in una polvere verde. e da ultimo gialla; se il riscaldamento si mantiene moderato la trasformazione avviene in massima parte in cloruro di nichel con sviluppo di ammoniaca e ossigeno.

Se il riscaldamento è rapido, si ha deflagrazione con sviluppo di ossigeno, acqua, ammoniaca, cloro, acido cloridrico e il residuo nero è quasi tutto ossido di nichel.

All'aria, dopo molti mesi, si trasforma in una polvere verde contenente dell'idrato di nichel e perclorato ammonico. La stessa reazione si ottiene facendo bollire il composto con l'acqua, nel qual caso una parte del nichel passa in soluzione.

È solubile nell'ammoniaca concentrata e la soluzione ha un colore violaceo

Nel tensimetro il perclorato di nichel esammonino si comporta analogamente a quello di cobalto, solamente che le temperatura di decomposizione sono più elevate.

I valori ottenuti per le tensioni corrispondenti alle diverse temperceture sono raccolti nella seguente tabelletta:

temperature	tensioni mm.
14°	—
52°	—
107°	7,5
125°	12,0
177°	18,3
197°	51,4
202°	69,0
207°	101.5
211°	104,5
211°	189.2

Perclorato di manganese.

Perclorato di manganese idrato. — Del perclorato di manganese trattò brevemente il Serullas ([1]) che lo preparò dal perclorato di bario per doppia trasformazione; non parla però del sale cristallizzato. Io lo preparai sciogliendo il carbonato di manganese nell'acido perclorico, evaporando l'eccesso di acqua a bagnomaria. Per lenta evaporazione sull'acido solforico si riesce così ad avere il perclorato cristallizzato in aghi prismatici assai allungati e che nel cristallizzare prendono generalmente la forma indicata dalla fig. 5.

Questi aghi rispondono al perclorato con sei molecole di acqua $Mn(ClO_4)_2 6H_2O$:

I gr. 0,8328 di sostanza diedero gr. 0,3476 di $MnSO_4$
II gr. 0.5886 » » gr. 0,2494 »
per $Mn(ClO_4)_2 6H_2O$ calcolato Mn = 15,17 %

trovato I 15,01 »
» II 15,26 »

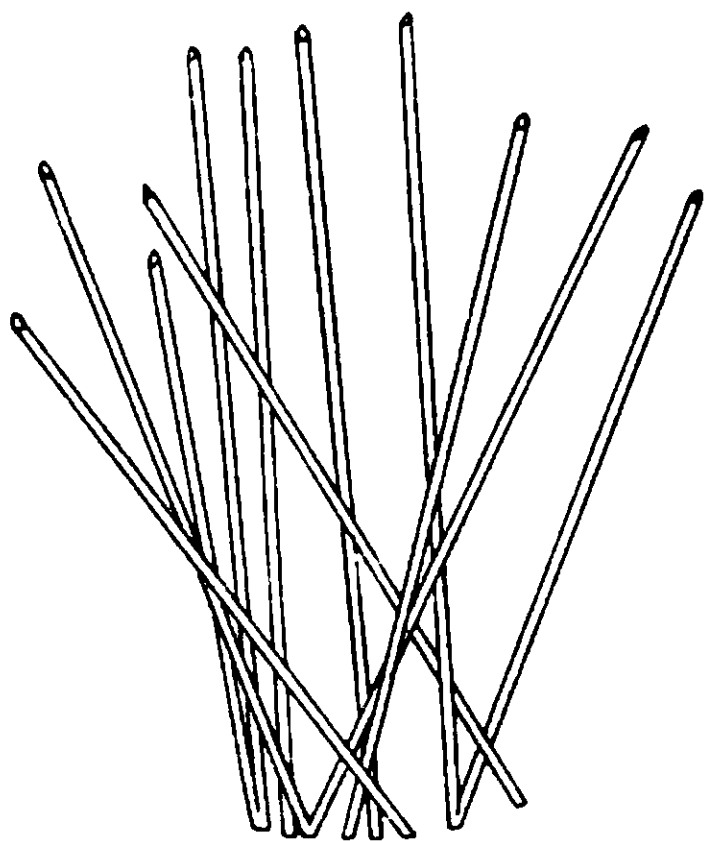
La prima determinazione fu fatta sulla sostanza che mantenne per circa otto giorni peso sensibilmente costante sull'acido solforico. La seconda determinazione fu fatta sulla stessa sostanza tenuta in stufa ad acqua.

Determinazione di cloro: gr. 0.6354 di sostanza diedero grammi 0,5068 di cloruro di argento:

([1]) Selluras Ann. de Ch. et. Phys. 46, 1831, 306

calcolato Cl = 19,59 %
trovato 19,71

Naturalmente mi accertavo in precedenza che nessuna traccia di cloruri fossero presenti.

Fig. 5

$Mn(ClO_4)_2\,6H_2O$

Il composto così ottenuto è di colore rosa chiaro, assai deliquescente all'aria, solubile in gr. 0,342 di acqua.

In stufa ad acqua, per lo spazio di circa, sei ore i cristalli si mantengono invariati; intorno a 115° si ha la fusione completa con una perdita di peso che arriva al 15,12 per cento, dopo di che, mantenendo costante la temperatura, anche il peso non varia Una tale perdita di peso corrisponde alla trasformazione del perclorato tetraidrato.

Per la reazione $Mn(ClO_4)_2 6H_2O \rightarrow Mn(ClO_4)_2 4H_2O$

perdita: calcolato 14,95 %
trovato 15,12

Il residuo è una massa compatta bianco-rosea fortemente igroscopica.

Fra 145° e 150° incomincia a separarsi dell'ossido di manganese e poco dopo la decomposizione avviene con forte deflagrazione.

La decomposizione nel tensimetro diede i seguenti valori :

temperature	tensioni mm.
25°	—
50°	—
100°	8
110°	14
120°	18
195°	26
197°	57
197°	158
199°	231

Su tali valori è stata costruita la curva (fig. 6) dalla quale si vede nettamente la formazione del nuovo idrato, la cui decomposizione avviene rapidamente alla temperatura di 197°.

Fig. 6

Il perclorato di manganese in soluzione si comporta come tutti gli altri sali manganosi, con l'ammoniaca però si ottiene un precipitato leggermente roseo che imbrunisce rapidamente per riscaldamento Se l'aggiunta dell'ammoniaca si fa in presenza di un forte eccesso di perclorato di ammonio il manganese si separa quantitativamente, il precipitato è bianco e non si altera, finchè vi è presente l'eccesso di perclorato ammonico; però tale precipitato all' aria imbrunisce rapidamente assorbendo ossigeno in modo abbastanza energico tanto che si nota un innalzamento di temperatura.

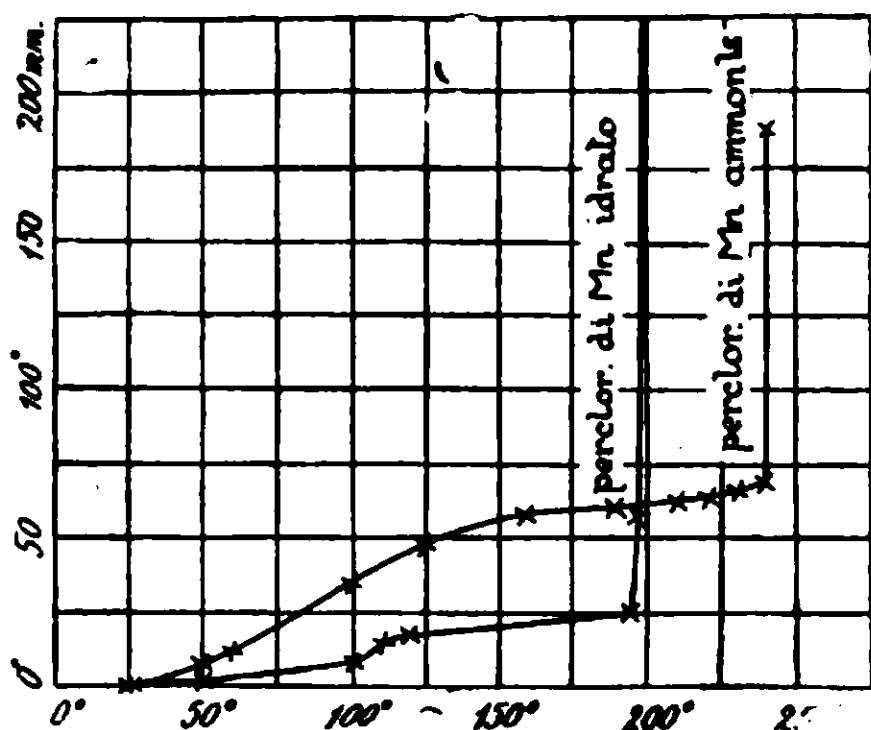
L'esperienza si può eseguire, al solito, entro una piccola campanella piena di mercurio e capovolta sul mercurio. Se si introduce del perclorato di manganese e poi del perclorato ammonico ammoniacale, si ha il precipitato bianco che rimane inalterato finchè non vi si introduca dell'ossigeno. Se questo viene introdotto è assorbito rapidamente e si precipita dell'ossido di manganese. Anche l'introduzione di un eccesso di acqua provoca la stessa reazione.

Perclorato di manganese ammonico. — Da quanto precede si capisce come l'ammoniacato del perclorato di manganese sia di una grande instabilità. Difatti procedendo nei lavaggi anche con grande rapidità, compiendoli con ammoniaca alcoolica, a pressione ridotta, in corrente di idrogeno, non si riesce mai a pesare la sostanza bianco-rosea che tramanda sempre un forte odore ammoniacale e imbrunisce rapidamente.

Ho fatto una analisi di questa sostanza dopo che fu tenuta per sei giorni sul cloruro di calcio e si ebbero i seguenti risultati

Gr. 0,4000 di sostanza diedero gr. 0,1736 di $MnSO_4$

Gr. 0,2455 » » » » 0,1952 » AgCl

Gr. 0,2384 » » » » 0,0537 » NH_3

Tenendo conto che la preparazione di questa sostanza fu fatta partendo dal solfato di manganese e che malgrado i lavaggi pure all'analisi diede l'1,47 % di solfato di manganese di impurezza, si ottiene la seguente composizione:

per $Mn(ClO_4)_2 5NH_3 . H_2O$	calcolato	trovato
Mn	15,40	15,48
ClO_4	55,54	56,00
NH_3	23,80	22.85
H_2O	5,26	5,69

La stessa sostanza posta a 100° perde il 9,88 % di peso, e da gr. 0,2501 si ottennero gr. 0,02516 di NH_3, donde si può desumere la sua composizione a 100°:

per $MnO_2 . 2NH_4ClO_4$	calcolato	trovato
Mn	17,10	17.21
Cl	21,72	22,10
NH_3	10,55	10.22

la sostanza a 110° mantiene il proprio peso inalterato.

Per la qual cosa a 100°, per effetto di una ossidazione, si forma una mescolanza di biossido di manganese e perclorato ammonico, secondo l'equazione:

$$Mn(ClO_4)_2 5NH_3H_2O + O \rightarrow MnO_2 . 2NH_4ClO_4 + 3NH_2$$

Difatti gettata questa sostanza nell'acqua non si altera, ma si può separare dal liquido soprastante del perclorato ammonico, ed il residuo nero non è altro che biossido di manganese.

Non così avviene se si tratta a caldo con l'acqua la sostanza primitiva Mn $(ClO_4)_2 5NH_3H_2O$, in questo caso si sviluppa dell'ammoniaca, si precipita dell'ossido idrato di manganese, e in soluzione rimane del perclorato di manganese e del perclorato di ammonio.

Esperienza. — Si presero gr. 0,8251 di sostanza corrispondenti alla composizione $Mn(ClO_4)_2 5NH_3 . H_2O$ e si fecero bollire con acqua finchè non si sviluppò più ammoniaca.

Il precipitato di ossido di manganese fu di gr. 0,0782 da cui si ottennero gr. 0,055 di manganese.

La quantità di sostanza rimasta in soluzione era di gr. 0,5660 su cui si trovò: Mn, il 13,30 %, ClO_4, 80,38 %, NH_2, 6,32 %.

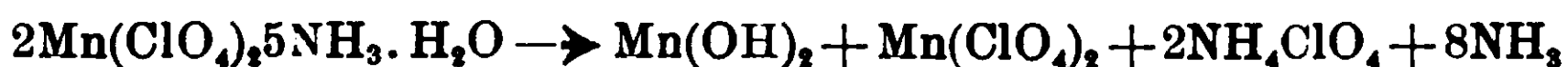
Calcolando il ClO_4 dovuto al Mn e all'NH_3 si trova:

ClO_4 necessario per saturare i 13,30 % di Mn = 48,10
» » » » » 6,32 » » NH_3 = 32,82

totale 80,92

corrispondenti con sufficiente esattezza agli 80,38 trovati.

È evidente per ciò che la parte rimasta in soluzione è una mescolanza di perclorato di ammonio e di perclorato di manganese precisamente costituita di circa il 60 % di perclorato di manganese e del 40 % di perclorato ammonico Cosicchè si può stabilire la seguente equazione:

$$2Mn(ClO_4)_2 5NH_3 . H_2O \longrightarrow Mn(OH)_2 + Mn(ClO_4)_2 + 2NH_4ClO_4 + 8NH_3$$

Calcolando il rapporto tra il perclorato di manganese e il perclorato di ammonio, si trova 57 % di perclorato di manganese, 43 % di perclorato di ammonio, percentuali che corrispondono a quelle trovate con l'analisi.

Portando lentamente la sostanza a temperatura elevata, a 184° si ha una rapida decomposizione senza esplosione. Se si getta del perclorato di manganese ammonico entro un tubo di assaggio portato al rosso, si nota un vivo scintillio della sostanza che decomponendosi diventa incandescente.

Esplode debolmente alla percussione. E' solubile nell'acido cloridrico, è insolubile nell'acido nitrico, poichè in questo caso si separa del biossido di manganese.

La curva tensimetrica (fig. 6) corrisponde al composto che rimase sul cloruro di calcio per circa 6 mesi e che conteneva il 16,05 % di Mn e il 13,72 % di NH_3 vale a dire un composto che non aveva ancora subita la trasformazione completa nella forma stabile che in questo caso è: $MnO_2 2NH_4ClO_4$ e che conteneva circa il 3 % in più di ammoniaca.

I valori ottenuti sono i seguenti:

temperature	tensioni mm.
26°	—
60°	11
100°	35
125°	48
160°	57
190°	60
210°	62
220°	63
230°	65
240°	67
240°	188

Mentre, a differenza delle altre curve, fino a 150° circa si ha una notevole tensione, certamente dovuta all'ammoniaca che si separa; dai 160° ai 220° si ha un sensibile arresto che corrisponde evidentemente alla mescolanza di biossido di manganese e perclorato ammonico, il quale poco dopo si decompone.

Visto impossibile di poter determinare direttamente la costituzione del precipitato bianco roseo che va formandosi in principio, ho cercato se fosse possibile conoscere almeno con quante molecole di ammoniaca si separa il precipitato a contatto con il reattivo.

A tale scopo impiegai delle soluzioni titolate di ammoniaca contenenti sempre il 15 % di perclorato ammonico e una soluzione titolata di perclorato di manganese.

Da alcune esperienze preliminari ho potuto verificare che una soluzione normale di ammoniaca non era sufficientemente concentrata per avere la precipitazione completa anche eccedendo molto nell'aggiunta di questa, ed è per ciò che sperimentai con una soluzione circa triplo normale, 20 cc. della quale erano posti in un cilindro di vetro a tappo smerigliato dove aggiungevo quantità variabili di soluzione di perclorato di manganese che per ogni cc. conteneva gr. 0,1249 di $Mn(ClO_4)_2$ mentre la soluzione ammoniacale conteneva gr. 0,0578 di NH_3 per ogni cc.

Dopa aver lasciato riposare il precipitato per qualche ora, si prelevava con una pipetta graduata una parte aliquota del liquido limpido sovrastante e si ripeteva su questo il titolo.

Naturalmente le stesse operazioni si eseguivano sulla soluzione ammoniacale sola per la prova in bianco e per tener conto della

diminuzione del titolo della soluzione alcalina durante tutte le manipolazioni.

Così operando si ebbero i seguenti risultati:

I. gr.	0,6245 di perclorato assorbirono precipitando gr.				0,4768	NH_3
II. »	0,2498	»	»	»	0,1674	»
III. »	0,1249	»	»	»	0,0982	»

Mol. di NH_3 per ogni Mol. di $Mn(ClO_4)_2$ { I. 11,42; II. 11,75; IH. 11,80 }

Per la qual cosa è evidente che ad una conveniente concentrazione della soluzione ammoniacale il precipitato che si forma trascina con sè un maggior numero di molecole di ammoniaca, che tende verso le dodici per ogni una di perclorato ammonico.

Il precipitato bianco che rimane sospeso nella soluzione, quando si unisce il perclorato di manganese con un eccesso di perclorato ammonico ammoniacale, sarebbe: $Mn(ClO_4)_2 . 12NH_3$.

Un composto analogo ma con $9NH_3$ ottennero per il nitrato di manganese il Guntz e Martin [1]. E analoghi pure sono i nitrati di cobalto, nichel e rame ammoniacali da essi preparati.

Perclorato di cadmio.

Perclorato di cadmio idrato — Questo sale fu preparato per la prima volta dal Serullas. Io preparai il sale dal carbonato con acido perclorico; per evaporazione a bagnomaria e poi sull'acido solforico, si ottennero dei cristalli minuti che mantengono anche a 100° il peso costante e corrispondono alla composizione:

$$Cd(ClO_4)_2 6H_2O.$$

I. Gr.	0,2532 di sostanza diedero gr.			0,1252	di	$CdSO_4$
II. »	0,4404	»	»	0,2212		»

Per $Cd(ClO_4)_2 6H_2O$: Cd calcolato 26,82 %; trovato I 26,70; II 27,12.

La prima analisi corrisponde alla sostanza seccata nel vuoto e sull'acido solforico, la seconda alla sostanza seccata a 100°.

A 105° il perclorato esaidrato fonde, e fra 105° e 115° perde l'8,29 % di peso; lasciando raffreddare la massa fusa, si ottengono

[1] Bull. Soc. Chim. (4) 7 313.

dei cristalli a cui corrisponde la formula $Cd(ClO_4)_2\,4H_2O$. Perdita calcolata 8,68 %.

Il perclorato tetraidrato mantenuto a 98° (in stufa ad acqua) va riacquistando lentamente il peso primitivo riassorbendo le due molecole di acqua; mantenuto invece sull'acqua alla temperatura di 18° assorbe in 24 ore l'83,5 % di peso d'acqua.

La solubilità per il sale esaidrato fu determinata a 14° e si trovò che un gr. di sostanza si scioglie in gr. 0,209 di acqua vale a dire che 100 gr. di acqua sciolgono a 14° gr. 478 di sostanza.

Nel tensimetro. il composto $Cd(ClO_4)_2 6H_2O$ diede i seguenti valori:

temperature	tensioni mm.
20°	—
95°	10
110° fusione	30
290°	31
325°	177

Se si considera la curva della fig. 7 si vede nettamente il punto di fusione a 105–110° e la formazione dell'idrato con 4 molecole, la cui decomposizione avviene alla temperatura di 290°.

Il perclorato di cadmio scaldato rapidamente su lamina di platino deflagra senza esplodere.

Fig. 7

La soluzione del sale si comporta verso i reattivi come tutti gli altri sali di cadmio, fatta eccezione per l'ammoniaca, che non ridiscioglie più il precipitato formatosi, a meno che non sia aggiunta in grandissimo eccesso: il precipitato è affatto insolubile in presenza di perclorato di ammonio.

E' per questo singolare comportamento che il perclorato di ammonio ammoniacale si può impiegare convenientemente in analisi di chimica per la ricerca del cadmio, con notevole vantaggio

sul cianuro potassico quando vi fosse presenza di rame, il quale nelle stesse condizioni non precipita affatto. [1]

Perclorato di cadmio ammonico. - Questo composto è stato già da me descritto in una precedente nota [2] perciò qui non aggiungerò che poche altre notizie.

Il precipitato che si ottiene da un sale qualunque di cadmio colla soluzione di perclorato di ammonio ammoniacale è costituito di tanti piccoli cristalli romboedrici, però se si cerca di asciugarli semplicemente all'aria o anche fra carta da filtro, questi cristalli sfioriscono in una polvere bianca la cui costituzione corrisponde alla formula $Cd(ClO_4)_2 4NH_3$. Nel dubbio che anche per il perclorato di cadmio avvenisse, come per il perclorato di manganese, che il precipitato a contatto col reattivo fosse più ricco di ammoniaca, ho ripetuto per questo sale quanto ho descritto per il perclorato di manganese e dalla differenza di alcalinità del reattivo prima e dopo la precipitazione sembrerebbe che il precipitato cristallino corrispondesse alla formula $Cd(ClO_4)_2 6NH_3$. Gr. 0.09785 di perclorato di cadmio trascinano precipitando gr. 0.03261 di ammoniaca.

Per ogni molecola di perclorato di Cd trovato NH_3 - 6 . 1Mol.

Il perclorato di cadmio tetrammonico è un composto assai stabile all'aria; fu tenuto per molto tempo a 150° senza avvertire nessuna perdita di peso. Però a questa temperatura la sostanza si appalla quasi che subisse come un principio di fusione.

Dopo i 150° incomincia la separazione dell'ammoniaca e verso 200° fonde; la decomposizione violenta avviene oltre i 350°.

Tali trasformazioni sono evidenti anche nella curva tensimetrica della fig. 7 dove possiamo vedere un andamento marcatamente diverso negli intervalli di temperatura 100-150°; e 150-200°; dopo i 200° la curva rassomiglia a quella dei composti ammoniacali di cobalto e di nichel.

I valori ottenuti nel tensimetro sono;

temperature	tensioni mm.
20°	—
70°	25
120°	33
150°	34

[1] Salvadori R. Sull'uso del perclorato ammonico come reattivo. Questa gazz. Ch. It. anno 1910.

[2] Op. Cit.

temperatura	tensioni mm.
180°	52
200°	61
230°	63
250°	74
270°	129
290°	184

Fu scaldato del perclorato di cadmio ammonico in un recipiente di vetro chiuso intorno alla temperatura di 400° si ebbe una esplosione così formidabile da doverla attribuise al cloruro di azoto certamente formatosi.

E' un fatto che tutti questi perclorati ammoniacati si comportano a temperature elevate come degli esplosivi di straordinaria violenza.

Facendo bollire il perclorato di cadmio ammonico con acqua, si sviluppa presso che tutta l'ammoniaca e il precipitato va sciogliendosi quasi completamente. Dopo circa 4 ore di ebollizione, quando già da molto tempo non si avvertiva più nei vapori la reazione alcalina, si trovò ancora nella soluzione NH_3 1.40 °/₀ in una esperienza; 1.47 °/₀ in un'altra esperienza.

Tali determinazioni si accordano con la seguente equazione:

$$6Cd(ClO_4)_2 4NH_3 + 2H_2 \longrightarrow 5Cd(ClO_4)_2 + Cd(OH)_2 + 2NH_4ClO_4 + 22NH_3$$

NH_3 trovato I 1.47 °/₀ II 1.40 °/₀; calcolato 1.43 °/₀.

Perciò il perclorato di cadmio ammonico si scosterebbe anche per questa reazione dagli altri ammoniacati compreso quello di zinco.

In quest'ultima reazione il perclorato di cadmio mostrerebbe più nettamente la sua proprietà basica in confronto agli altri elementi.

Perclorato di zinco.

Perclorato di zinco idrato. - Anche per questo sale le uniche notizie si devono al Serullas. Da me fu preparato sciogliendo l'ossido di zinco nell'acido perclorico.

Per evaporazione a bagnomaria e poi nel vuoto sull' acido solforico si ottengono dei piccoli cristalli analoghi a quelli del cadmio. che mantengono il peso costante in stufa ad acqua e che corrispondono al composto $Zn(ClO_4)_2 . 6H_2O$.

Gr. 0.4090 di sostanza diedero gr. 0.1794 di $ZnSO_4$.

Trovato: 17.76 % calcolato: 17.56

Fra 105° e 107° si ottiene una massa fusa, limpida, e col raffreddamento si formano dei cristalli assai allungati. La perdita di corrisponde al 9,47 % pari alla formazione del sale tetraidrato $Zn(ClO_4)_2 4H_2O$: calcolato 9.66 %.

Questo composto lasciato sull'acqua a 18° assorbe in 24 ore il 24,23 % in peso di acqua.

La curva tensimetrica, (fig. 8) è perfettamente analoga a quella del perclorato di cadmio. il punto di decomposizione avviene nettamente alla temperatura di 260°. I valori ottenuti al tensimetro sono i seguenti:

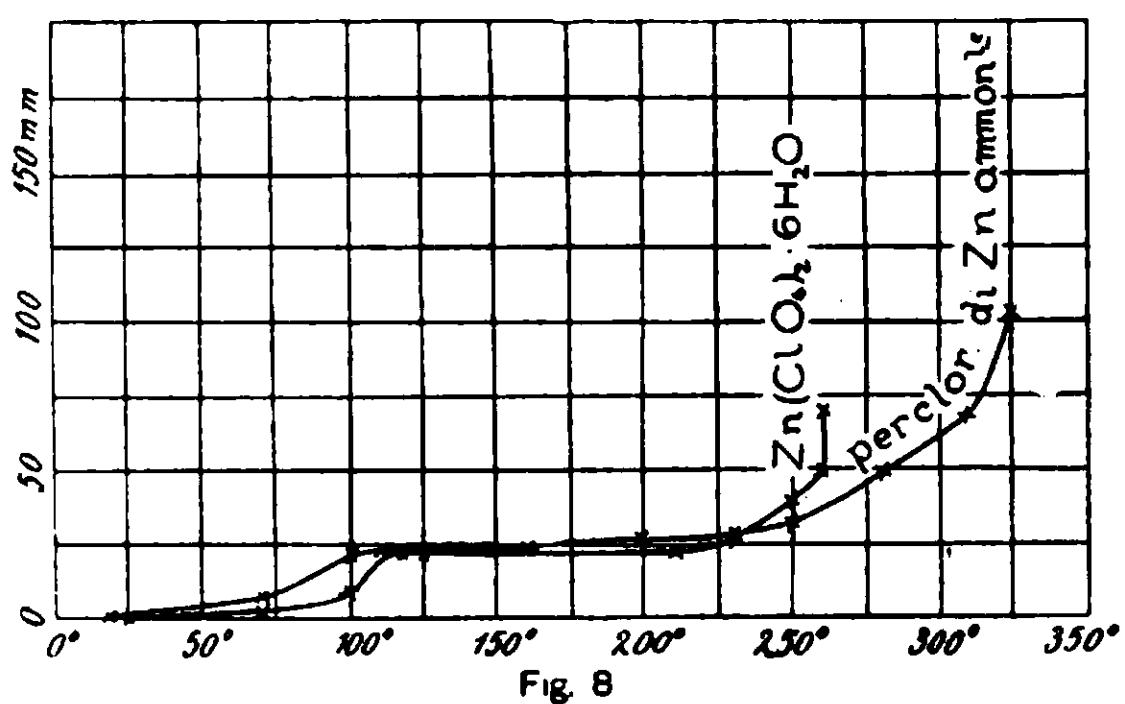



Fig. 8

temperature	tensioni mm.
25°	—
70°	—
100°	8
118°	22
125°	22
210°	24
230°	27
250°	34
260°	49
260°	70

La soluzione di perclorato di z-nco precipita con l'ammoniaca ma il precipitato è solubile in un eccesso di reattivo; in presenza di perclorato ammonico il precipitato è assai meno solubile ma non si ottiene in nessun caso una precipitazione completa come per il composto di cadmio.

Perclorato di zinco ammoniacale. — Il precipitato che si ottiene col reattivo perclorato ammonico ammoniacale da qualunque

sale solubile di zinco, è costituito da tanti piccoli cristalli tetraedrici, i quali conservano la loro trasparenza anche se asciugati dopo averli lavati con ammoniaca alcoolica e con etere; (differenza dal cadmio).

Anche intorno a questa combinazione ho già riferito nella citata nota.

Il composto all'aria è assai stabile. forse è l'ammoniacato più stabile fra quelli che io ho preparato; il peso rimane invariato fino alla temperatura di 110° e tale composto corrisponde a

$$Zn(ClO_4)_2 4NH_3 .$$

Non è stato possibile conoscere la composizione del sale a contatto col reattivo per la sua troppa solubilità.

Dalla esperienza tensimetrica si può vedere come realmente questo ammoniacato sia più stabile di tutti gli altri tanto che la sua curva taglia quella del composto idrato il che non avviene per nessun altro, eccettuando quello di manganese nel qual caso non possiamo parlare di un vero e proprio ammoniacato.

Intorno a 100° osserviamo la medesima variazione che per il composto di cadmio e difatti anche il sale di zinco si appalla, quantunque non perda assolutamente il peso. Non si nota poi nessun punto di fusione e di fatti dopo finita l'esperienza la massa non mostrava di essersi fusa malgrado la temperatura elevata raggiunta.

I valori ottenuti sono:

temperature	tensioni mm.
18°	—
70°	7
100°	22
110°	24
135°	24
165°	25
200°	27
230°	29
250°	32
280°	49
310°	66
325°	103

Per ebollizione con acqua si ottiene una reazione perfettamente analoga a quella del composto di cobalto.

A freddo la reazione conduce alla separazione dell'idrato di zinco e perclocato ammonico che resta disciolto:

$$Zn(ClO_4)_2 4NH_3 + 2H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2NH_4ClO_4 + 2NH_3$$

L'esperienza fu eseguita alla temperatura di 10° ponendo gr. 0,4966 di ammoniacato a contatto con 100 cc. di acqua in un recipiente chiuso; dopo 12 ore di riposo si determinò su 40 cc. l'alcalinità della soluzione (indicatore il nitrofenolo) (¹); e si trovò che era stato ceduto all'acqua il 2,10 % di ammoniaca; si ricondusse il liquido a 100 cc. e dopo altre 12 ore si rititolò la soluzione su 60 cc. e tenuto calcolo di quanta ammoniaca era rimasta sopra i 60 cc. di prima si notò che era stato ceduto ancora il 2,21 % di ammoniaca. Si ricondusse per una terza volta il liquido a 100 cc., si rititolò la soluzione sopra 60 cc. e si trovò che l'ammoniaca ceduta dalla sostanza era del 7,12 % in totale per le tre determinazioni di 11,43 %. Da questo punto non si ebbe più separazione di ammoniaca.

Ora, riferendoci ai dati stechiometrici si trova che per ogni molecola di perclorato ammoniacato erano state cedute 2,1 molecole di ammoniaca coincidendo per tal modo il trovato secondo l'equazione sopra descritta (²).

Notisi con quanta maggior facilità viene ceduta l'ammoniaca dell'ammoniacato col diluire della soluzione soprastante; è evidente che in questo caso l'equilibrio si stabilisce fra gli joni OH' $Zn^{\cdot\cdot}$ $NH^{\cdot}_4$ ClO'_4, e siccome in tali condizioni si raggiunge facilmente il prodotto di solubilità degli joni HO' $Zn^{\cdot\cdot}$, così questi tendono a sparire.

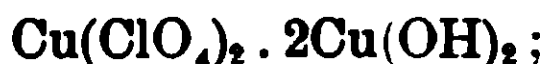
Lo Stasewitsch non trovò nessuna relazione quantitativa studiando il sistema nitrato di zinco-ammoniaca: è probabile però che a ciò si arrivi col perclorato come spero poter dimostrare con prossime esperienze.

(¹) Lovên Z. Anorg. Chem. *11*, 404.

(²) Qualche cosa di analogo trovò N. Stasewitsch per il sistema $Zn(NO_3)_2 + NH_3 + H_2O$. C. B. 1911, 11 191 e Journ. Russ. Phjs. Ch. Ges. 38, 820.

Perclorato di rame.

Perclorato di rame idrato — Del perclorato di rame trattarono il Serullas [1], il Sabatier [2] e il Roscoe [3]. Il Serullas lo ottenne in cristalli grossi ma non ne dà la composizione. Il Sabatier trattando la soluzione del perclorato normale con l'ossido idrato di rame ottenne in cristalli verdi il perclorato basico:

$$Cu(ClO_4)_2 . 2Cu(OH)_2 ;$$

e finalmente il Roscoe, saturando con ammoniaca concentrata la soluzione di perclorato e poi trattando con alcool, ottenne in piccoli cristalli azzurri il composto $Cu(ClO_4)_2 . 4NH_3 2H_2O$. Io ottenni pure il perclorato di rame normale in cristalli grossi che vanno subitamente in deliquescenza appena tolti dall'acqua madre e per i quali è difficile stabilire se contengano sette o otto molecole di acqua, poichè la perdita di peso sull'acido solforico e a 100° è continua e non si arresta in ambedue i casi che al composto con quattro molecole di acqua $Cu(ClO_4)_2 4H_2O$.

Tanto il sale tenuto sull'acido solforico per oltre sei mesi (I) quanto quello tenuto a 100° fino a peso costante (II) diedero all'analisi le seguenti percentuali:

	Trovato		Calcolato da $Cu(ClO_4)_2 4H_2O$
	I	II	
Cu	18,76	18.75 %	19.05 %
ClO	60,10	59,40	59,65

Il rame fu determinato allo stato di ossido separato dalla soluzione con idrato potassico e nella quale si determinò il ClO_4 come perclòrato di potassio, secondo il metodo consigliato dal Rose e applicato dal Roscoe e dall'Alvisi [4].

I cristalli grossi separati dall'acqua madre fondono verso i 60° nella loro acqua di cristallizzazione e a 100° dopo di essersi trasformati nel composto $Cu(ClO_4)_2 4H_2O$ si solidificano in una massa cristallina: questa a 110° rifonde in un liquido siropposo, che a 150° lascia distillare dell'acido perclorico e a 175° si rapprende in una

(1) Op. c.
(2) Comp. Rend. *125*, 1897, 104.
(3) Ann. *121*, 1862, 355. Gmelin VII ed V, I, 1909, 933.
(4) Op. c.

massa verde-azzurra a peso costante, costituita del perclorato basico triramico descritto dal Sabatier.

I. Gr. di sostanza 0,4274 lasciarono a 175° fino a peso oostante un residuo di gr. 0,1788; sui quali si trovò il 39,41 % di Cu e il 41,20 % di ClO_4 (determinazione diretta)

II. Gr. 0,0902 di residuo diedero gr. 0,0616 di AgCl pari al 16.90 % di cloro corrispondenti al 47,40 % di ClO_4.

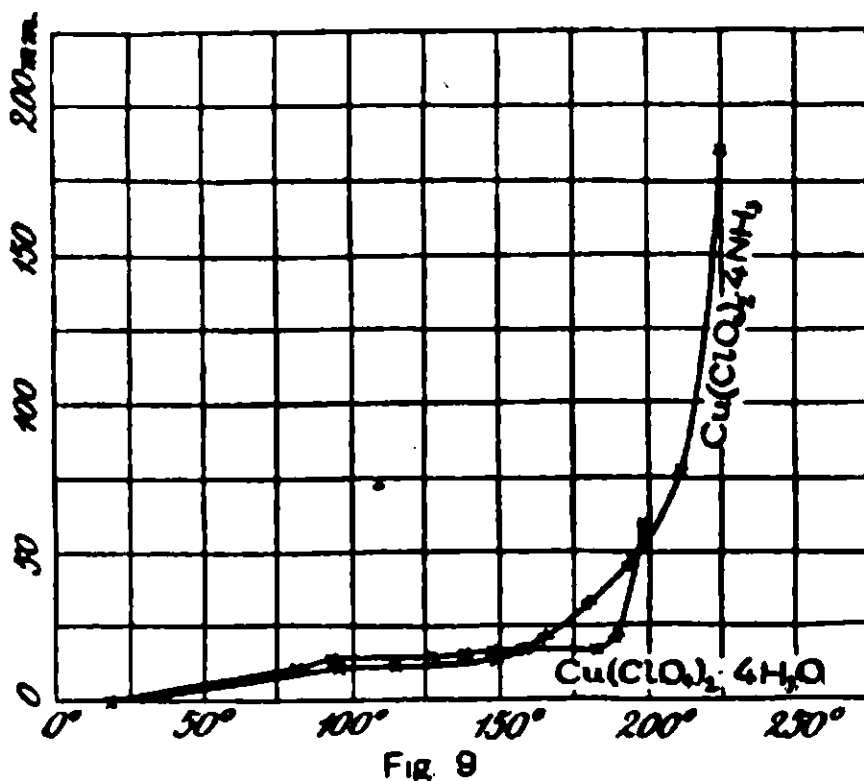
La eccedenza del cloro totale sul ClO_4 determinato direttamente dimostra che nella trasformazione si formò un poco di cloruro di rame.

Da questi dati analitici si rileva che il residuo è costituito da $Cu(ClO_4)_2 . 2Cu(OH)_2$ col 4,14 % di cloruro di rame e i 95,81 % rimanenti danno:

	trovato	calcolato da $Cu(ClO_4)_2 . 2Cu(OH)_2$
Cu	41,20	41,60
ClO_4	43,00	43,45
Residuo	41,80	42,20

Non vi è per ciò nessun dubbio che per via pirogenica si può arrivare allo stesso composto che il Sabatier ottenne per via umida.

Anche l'esperienza tensimetrica riepilogata con la curva della fig. 9 corrisponde ai dati analitici. La curva ottenuta è quella caratteristica degli idrati, il tratto da 95° a 127° corrisponde evidentemente ad un idrato con minor numero di molecole di acqua, dopo il quale si ha la formazione del composto basico triramico, inalterabile, negli intervalli di temperatura fra 145° e 183°. A 183° incomincia la decomposizione lenta con sviluppo di ossigeno, a 189° la decomposizione diventa rapida.

Fig. 9

Le temperature furono misurate con la pinza termoelettrica ferro constantana.

I valori ottenuti al tensimetro sono i seguenti:

temperature	tensioni mm.
18°	—
82°	9,8
93°	14,2
127°	14,2
138°	15.3
148°	16,4
183°	16,4
189°	20,8
199°	60,2

Perclorato di rame ammoniacato — Come ho già fatto notare nel mio citato lavoro, le soluzioni ammoniacali dei sali di rame anche di media concentrazione non precipitano per aggiunta di perclorato ammonico. Però da soluzioni molto concentrate si può ottenere un precipitato cristallino azzurro che contiene sempre quantità variabili di perclorato ammonico; in una esperienza io ne ho trovato il 20 % circa, in un'altra il 13.40 % di perclorato ammonico.

Tale precipitato è solubile in ammoniaca e abbandonando a sè la soluzione sulla calce viva in una atmosfera di ammoniaca si ottengono dei cristalli azzurri che lavati con alcool ed etere ed asciugati su porcellana porosa perdono a 100°, fino a peso costante, il 18.07 % di peso, trasformandosi in una sostanza violetta. La perdita di peso è dovuta a sola ammoniaca.

La sostanza violetta alla analisi dà i seguenti risultati:

	trovato	calcolato da $Cu(ClO_4)_2 4NH_3$
NH_3	20,15	20,58
Cu	18.80	19,20
ClO_4	60.60	60,20

Il piccolo eccesso di cloro è dovuto a perclorato ammonico che anche con due cristallizzazioni frazionate non si può così facilmente separare. Ciò dipende dal fatto che la solubilità dell'ammoniacato e del perclorato ammonico sono assai vicine.

Il composto azzurro è abbastanza stabile, tuttavia tramanda odore ammoniacale e va lentamente trasformandosi nel composto violetto: tenuto conto della perdita a 100° esso corrisponderebbe all'ammoniacato $Cu(ClO_4)_2 8NH_3$.

Guntz e Martin (op. c.) ottennero un composto eptammonico col nitrato di rame.

Tanto l'ammoniacato azzurro che quello violetto sono solubili in pochissima acqua con forte colorazione azzurra, diluendo la soluzione si ha un intordidamento celeste per la formazione di un composto basico. Questi due ammoniacati sono solubili nell' ammoniaca alcoolica, sono insolubili invece nell' alcool assoluto e nell'etere.

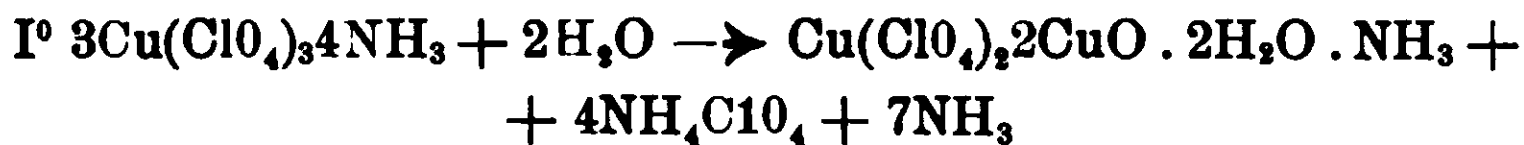
Il composto azzurro fonde, mentre quello violetto, scaldato lentamente, si appalla senza fondere; a 225° si ha l'esplosione con una magnifica fiamma azzurra e con la formazione di un residuo giallo di cloruro di rame, che si scioglie completamente nell'acqua.

Per ebollizione con acqua si sviluppa ammoniaca e si precipita dell'ossido di rame in soluzione resta del perclorato di ammonio.

Se invece di far bollire si evapora a bagnomaria, si ottengono, come residuo, distintamente tre sostanze: l' ossido bruno di rame e sopra questo si deposita uno strato bianco di perclorato di ammonico, mentre ai bordi si addensa una massa spugnosa di colore verde azzurro. Tale sostanza è solubile in ammoniaca con colorazione fortemente azzurra e se si evapora in presenza di ammoniaca si nota un aumento di peso, e la sostanza che si raccoglie ai bordi non è più verde ma azzurra.

Esperienza. — Gr. 0,2458 di sostanza violetta addizionati di acqua e evaporati in capsula di platino a bm. dopo due riprese con acqua lasciarono un residuo di gr. 0,2360; questo residuo addizionato di ammoniaca concentrata e fatto evaporare, diventò di gr. 0,2386. Se noi ammettiamo che le reazioni avvengano secondo queste equazioni:

$$I^0\ 3Cu(ClO_4)_2 4NH_3 + 2H_2O \rightarrow Cu(ClO_4)_2 2CuO \cdot 2H_2O \cdot NH_3 + \\ + 4NH_4ClO_4 + 7NH_3$$

$$II^0\ Cu(ClO_4)^2 CuO \cdot 2H^2O \cdot NH_3 + NH_3 \rightarrow Cu(ClO_4)^2 2CuO \cdot 2H^2O \cdot 2NH_3$$

Tenendo conto delle variazioni di peso si ha:

	trovato	calcolato
perdita I°	4,61	4,73 dalla reaz. I°
II°	3,38	3,30 » » II°

Tale supposizione dell'andamento della reazione acquista valore non solo dai numeri analitici ottenuti, ma dal fatto che si possono avere degli ammoniacati del perclorato basico di rame.

Se si tratta la soluzione ammoniacale del perolorato di rame (senza aggiungere il perclorato ammonioo) con un eccesso di alcool si ottiene dopo qualche tempo un precipitato cristallino azzurro che sarebbe un idrato dell'ammoniacato: $Cu(ClO_4)^2 4NH_3 2H_2O$ e che è quello ottenuto dal Roscoe. Questo composto mantenuto a 100° fino a peso costante diventa celeste e dà all' analisi i seguenti risultati:

	trovato	calcolato da $Cu(ClO_4)_2 3NH_3 . H_2O$
NH_3	15.50	15,40
Cu	19,35	19.15
ClO_4	60,40	60,00

Per ciò l'ammoniacato idrato di-aquotetrammonico perde a 100° una molecola di acqua e una di ammoniaca per trasformarsi nel composto monoaquotriammonico di color celeste. La sostituzione di una molecola di acqua ad una di ammoniaca trasforma la colorazione viola in quella celeste. Questo composto nell'acqua si decompone subito ottenendosi un precipitato verde; all'aria si trasforma pure in una polvere verde.

Il liquido alcoolico, dal quale si ottenne il composto del Roscoe. abbandonato a sè lascia deporre dei magnifici cristalli assai allungati romboidali difficilmente solubili nell'acqua. insolubili in alcool ed etere; solubili invece assai facilmente nell' ammoniaca acquosa e in quella alcoolica. Tali cristalli sono azzurri, perdono a 100° il 6,80 per cento di peso trasformandosi, in cristalli verdi.

I percentuali ottenuti dall' analisi dei cristalli azzurri sono: quelli di un perclorato basico cupro ammonico: [1]

	trovato	calcolato da $Cu(ClO_4)_2 Cu(OH)_2 6NH_3 . 2H_2O$
NH_3	20,99	20,45
Cu	25.80	25.60
ClO_4	39.70	39.82

Sul residuo a 100°:

	trovato	calcolato da $Cu(ClO_4)_2 Cu(OH)_2 4NH_3 . 2HO$
Cu	27 80	27,40
ClO_4	42,80	42 80
perd.	6,80	6,82

(1) L' Horn stabilì per il solfato di rame un ammoniacato corrispondente al sale basico. Am. Chem. Juor. 38 475.

Per ciò è, con ogni probabilità, che per l'evaporazione dell'alcool e dell'ammoniaca, si deposita un composto che si può considerare come l'ammoniacato idrato diaquoesammonico del perclorato basico di rame, tale ammoniacato che è azzurro perde a 100° due molecole di ammoniaca diventando verde.

L'esperienza tensimetrica eseguita sopra il composto:

$Cu(ClO_4)_2 4NH_3$ diede i seguenti valori:

temperature	tensioni mm.
44°	—
95°	10,9
144°	10,9
126°	12
149°	13,8
158°	17,5
166°	20,3
179°	32,8
189°	39 4
194°	47
211°	76.6
225°	180

La curva costituita sopra tali valori dimostra l'andamento normale di tutti gli ammoniacati

Sospesa l'esperienza a 200°, per osservare la sostanza, essa appariva di un color viola scuro intenso, che, durante il raffreddamento, ritornava viola chiaro assorbendo rapidamente l'ammoniaca.

Alla temperatura di 225° mentre stavo per l'appunto leggendo il pirometro avvenne l'esplosione.

E' degno di nota che poco prima che avvenga l'esplosione il pirometro non solo si arresta, ma tende ad indicare un certo abbassamento di temperatura che per il composto ramico ho misurato essere di circa 5°. Tale assorbimento di calore, che io ho osservato in generale per tutti i perclorati per i quali sono arrivato al limite di esplosività, indicherebbe la formazione di un composto endotermico che potrebbe essere protossido di cloro nel caso dei perclorati idrati, e cloruro di azoto per i perclorati ammoniacati.

Riassanto.

1. Fu stabilita l'esistenza allo stato solido dei seguenti composti:
di cobalto,

Perclorato	esaidrato	$Co(ClO_4)_2 6H_2O$
»	esammonico	$Co(ClO_4)_2 6NH_3$
»	pentammonico	$Co(ClO_4)_2 5NH_3$
»	tetrammonico	$Co(ClO_4)_2 4NH_3$
»	triammonico	$Co(ClO_4)_2 3NH_3$
»	diaquotetrammonico	$Co(ClO_4)_2 . 4NH_3 . 2H_2O$
»	triaquotriammonioo	$Co(ClO_4)_2 3NH_3 . 3H_2O$
»	diaquodiammonico	$Co(ClO_4)_2 . 2NH_3 . 2H_2O$

di nichel,

Perclorato	esaidrato	$Ni(ClO_4)_2 6H_2O$
»	tetraidrato	$Ni(ClO_4)_2 4H_2O$
»	esammonico	$Ni(ClO_4)_2 6NH_3$

di manganese,

Perclorato	esaidrato	$Mn(ClO_4)_2 . 6H_2O$
»	tetraidrato	$Mn(ClO_4)_2 . 4H_2O$
»	dodecammonioo	$Mn(ClO_4)_2 . 12NH_3$
»	aquopentammonico	$Mn(ClO_4)_2 . 5NH_3 H_2O$

di cadmio,

Perclorato	esaidrato	$Cd(ClO_4)_2 . 7H_2O$
»	tetraidrato	$Cd(ClO_4)_2 . 4H_2O$
»	esammonico	$Cd(ClO_4)_2 . 6NH_3$
»	tetrammonico	$Cd(ClO_4)_2 . 4NH_3$

di zinco.

Perclorato	esaidrato	$Zn(ClO_4)_2 . 6H_2O$
»	tetraidrato	$Zn(ClO_4)_2 . 4H_2O$
»	tetrammonico	$Zn(ClO_4)_2 . 4NH_3$

di rame,

Perclorato	ottoidrato	$Cu(ClO_4)_2 . 8H_2O$?
»	tetraidrato	$Cu(ClO_4)_2 . 4H_2O$
»	basico triramico	$Cu(ClO_4)_2 . 2Cu(OH)_2$
»	ottammonico	$Cu(ClO_4)_2 . 8NH_3$.

Perclorato	tetrammonico	$Cu(ClO_4)_2 . 4NH_3$
»	aquotriammonico	$Cu(ClO_4)_2 . 3NH_3 . H_2O$
»	basico biramico diaqueosammonico	$Cu(ClO_4)_2 . Cu(OH)_2 6NH_3 . 2H_2O$
»	basico biramico diaquotetrammonico	$Cu(ClO_4)_2 . Cu(OH)_2 4NH_3 . 2H_2O$

2. I perclorati idrati sono fortemente igroscopici, non cedono l'acqua di cristallizzazione a 100° e coll'elevarsi della temperatura si decompongono prima di avere eliminata tutta l'acqua.

Non è possibile perciò l'esistenza dei perclorati anidri di cobalto, di nichel, di manganese, di cadmio, di zinco, di rame.

3. La solubilità dei perclorati esaidrati corrisponde circa alla grammo-molecola in 100 gr. di acqua.

4. Alle molecole di acqua si possono sostituire in tutto o in parte le molecole di ammoniaca.

5. Gli ammoniacati non sono igroscopici, tuttavia all'aria libera si trasformano più o meno lentamente in una mescolanza di idrato del metallo e perclorato ammonico.

6. Le tensioni dell'ammoniaca coll'aumentare della temperatura indicano una progressiva e costante dissociazione dell'ammoniacato.

7. Prima della decomposizione pirogenica dei perclorati idrati e ammoniacati avviene certamente la formazione di composti endotermici che per i perclorati idrati sono con tutta probabilità degli ossidi del cloro e per i perclorati ammoniacati del cloruro di azoto.

8. I perclorati più resistenti all'azione del calore sono quelli di cadmio e di zinco ma la loro esplosività al momento della decomposizione è più energica che per gli altri.

9. In soluzione e a contatto con un eccesso di perclorato ammonico ammoniacale si stabilisce un equilibrio molecolare fra l'ammoniaca e l'acqua che tendono a sostituirsi reciprocamente nel perclorato metallico.

Se si toglie l'eccesso del perclorato ammonico, si precipita una certa quantità di idrato metallico, si elimina dell'ammoniaca, mentre passa in soluzione del perclorato ammonico.

L'equilibrio molecolare $H_2O . NH_3$ nella formazione del perclorato idrato o ammoniacato può solo verificarsi nel caso che sia

eliminata la possibilità della formazione di perclorato ammonico solubile da un lato, e dell'idrato metallico insolubile dall'altro.

Ecco perchè l'eccesso di perclorato ammonico, impedendone per suo conto una ulteriore formazione, e l'eccesso di ammoniaca non determinandone l'eliminazione dall'ammoniacato, conducono ad una reazione molecolare reversibile del tipo:

$$M(ClO_4)_2 . nNH_3 + m . H_2O \rightleftarrows M(ClO_4)_2 m . H_2O + n . NH_3$$

Solo quando per una conveniente diluizione intervenga la dissociazione elettrolitica, l'ammoniacato si scompone per dare origine ad un equilibrio fra gli joni OH, M, ClO_4, NH_4 secondo la reazione:

$$M(OH)_2 + 2NH_4ClO_4 + n . NH_3 \rightarrow M' + 2OH' + 2NH'_4 + 2ClO'_4 .$$

10. E' stata stabilita l'esistenza allo stato cristallino di ammoniacati del perclorato basico di rame.

R. Ist. Tec. Galileo Galilei — Firenze, dicembre 1911.

Metodo di ricerca, di separazione e di determinazione dell'arsenico e dell'antimonio.

Nota di G. BRESSANIN.

Blattner e Brasseur [1] hanno applicato alla determinazione quantitativa il metodo dato da Seybel e Wikander [2] per la ricerca di piccole quantità di arsenico negli acidi solforico e cloridrico. Per l'acido cloridrico essi operano su 50 cm³ in un bicchiere da 125 cm³. Se l'acido non ha la densità di 20° — 22° Bè, lo portano a quella densità con acido solforico puro a 45° Bè. Aggiungono a poco a poco 5 cm³ di una soluzione di KI al 30 %, filtrano dopo un minuto per amianto e lavano il bicchiere ed il precipitato con alcuni cm³ di acido cloridrico contenente il 10 % della soluzione di KI al 30 %. Sciolgono poi il precipitato in acqua, raccogliendo il liquido in una bevuta, soprassaturano leggermente con $NaHCO_3$ e titolano con soluzione di iodio N/10.

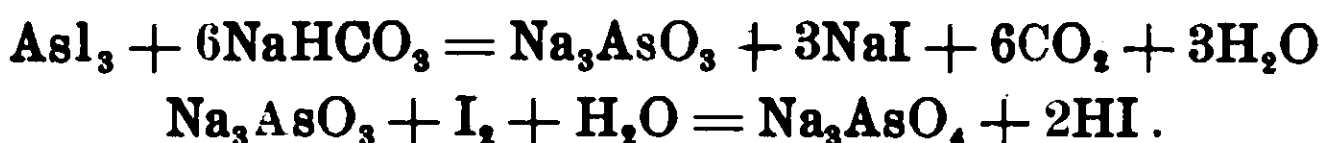
Analogamente operano per l'acido solforico, avendo cura di agire

[1] Chem. Centralblatt, 1904, I, p. 1173.
[2] Chem. Centralblatt, 1902, I. p. 499.

alla concentrazione di 45° Bè, diluendo con acqua o concentrando per aggiunta di acido solforico puro a seconda che l'acido da analizzare ha una concentrazione maggiore o minore della richiesta. Onde impedire l'influenza nociva del piombo e dello stagno, gli Autori consigliano di operare su 25 cm³ di acido solforico e di aggiungervi altri 25 cm³ di acido cloridrico puro. Per tutto il resto operano come per l'acido cloridrico. Avvertono gli AA. che gli acidi non devono contenere più del 0,2 % di arsenico: in presenza di quantità maggiori è necessaria la diluizione con acidi puri.

La titolazione dell'arsenico è fondata su queste reazioni:

$$AsI_3 + 6NaHCO_3 = Na_3AsO_3 + 3NaI + 6CO_2 + 3H_2O$$

$$Na_3AsO_3 + I_2 + H_2O = Na_3AsO_4 + 2HI.$$

Ho voluto controllare il metodo mettendomi nelle condizioni stabilite dai due predetti A., e ho potuto convincermi che così operando, i risultati non sono del tutto soddisfacenti. Con acido cloridrico concentrato si ha una perdita che sale fino al 2 %. Determinando l'arsenico nell'acido solforico a 45° Bè, ho osservato che le quantità trovate coincidono con quelle calcolate, e tale concordanza si mantiene anche aggiungendo dell'acido cloridrico: la quantità di questo acido, però, non deve essere superiore a un terzo dell'acido solforico; al di là di questa dose si comincia ad avere una perdita. L'acido cloridrico scioglie quindi parzialmente l'ioduro d'arsenico.

Devo poi fare osservare che il lavaggio del precipitato con acido cloridrico contenente KI è più nocivo che utile: in quantochè si libera facilmente iodio, anche pochi minuti dopo la preparazione del reattivo, ciò che viene a turbare la titolazione. Di più, data la solubilità dell'ioduro d'arsenico nell'acido cloridrico, si ha col lavaggio una perdita sicura, ed ancora ho osservato che per la precipitazione non occorrono cm. 5 di soluzione di KI, ma cm. 2.5 ed anche meno, perchè una quantità maggiore contribuisce alla diluizione dell'acido, in cui si fa la precipitazione, e, necessariamente, ad una parziale soluzione del precipitato. Per ciò, per determinare l'arsenico nell'acido cloridrico, unisco una parte di questo acido con due parti di acido solforico puro a 45° Bè: nel caso dell'acido solforico, in assenza di piombo o stagno, faccio la precipitazione senza aggiunta di acido cloridrico: per l'acido solforico commerciale aggiungo un terzo di acido cloridrico, natu-

ralmento dopo di aver portato l'acido alla concentrazione di 45° Bè ([1]). Il liquido che adopero per il lavaggio è costituito di due parti di acido solforico a 45° Bè e di una parte di acido cloridrico. I risultati ottenuti col metodo da me modificato sono molto vicini al vero e non nuoce se l'acido solforico ha una densità superiore a 45° Bè. La determinazione può farsi anche a 50° Be; in questo caso si libera un po' di iodio che si elimina facilmente col lavaggio. La soluzione di iodio che adopero nella titolazione è è cinquantesimo-normale.

Ecco alcuni dati analitici:

Arsenico contenuto in 25 cm³ di acido solforico gr. 0.03562.

Titolazione in presenza di un terzo di acido cloridrico:
 arsenico trovato gr. 0,03553, cioè in meno 0,25 %.

Titolazione in liquido esclusivamente solforico:
 arsenico trovato gr. 0.03559, cioè in meno 0,08 %.

La sensibilità della reazione, come già è da prevedersi dalla determinazione quantitativa, è rimarchevole: si ha una opalescenza gialla già con una soluzione solforica contenente mg. 0,001 per cm., mentre col reattivo di Bettendorff bisogna aspettare qualche ora o riscaldare a b. m. prima di osservare colla stessa soluzione un imbrunimento appena sensibile. Poichè nella loro memoria Blattner e Brasseur non accennavano all'antimonio, e dall'altra parte si sa la grande analogia fra questo elemento e l'arsenico, ho voluto provare se il metodo dato per l'arsenico si poteva applicare anche alla ricerca ed alla determinazione dell'antimonio.

Così preparai una soluzione a titolo noto di tartrato di antimonile e potassio in acido cloridrico concentrato, e un'altra soluzione nell'acido solforico a 45° Bè. La soluzione cloridrica col reattivo KI non dà alcun precipitato: la soluzione solforica precipita in giallo arancio. Si ha così un carattere distintivo fra i due joduri di antimonio e di arsenico, poichè il primo è solubile e il secondo è quasi insolubile in acido cloridrico concentrato. Aggiungendo alla soluzione cloridrica contenento il reattivo, dell'acido solforico a 45° Bè, si forma intorbidamento, che aumenta coll'aumentare dell'acido solforico aggiunto. Nel miscuglio di acido solforico, due parti, e acido cloridrico, una parte, non si ha precipi-

([1]) Qualora l'ac. solforico in esame contenesse composti nitrosi, è necessario decomporli coll'aggiungervi, in quantità sufficiente, dei cristalli d'urea.

tato. Data quindi la solubilità dell'ioduro di antimonio nell'acido cloridrico, ho pensato che una titolazione non poteva farsi che in nn liquido esclusivamente solforico. Per ciò da 50 cm^3 della soluzione solforica per aggiunta di cm^3 2,5 KI precipitai l'ioduro di antimonio. Raccolsi il precipitato e procedetti come per l'arsenico. Poichè il precipitato non si scioglieva facilmente in acqua, lo trattai con una soluzione al 10 % di sale di Seignette. Con questa soluzione il precipitato si sciolse in pochi istanti. La titolazione diede il seguente risultato:

Antimonio calcolato p. 50 cm^3 gr. 0,04368.

Antimonio trovato p. 50 cm^3 gr. 0,04280, cioè in meno 1.35 %: ottenevo quindi una perdita sensibile.

Aumentando, a gradi, la densità dell'acido ho trovato che la concentrazione più adatta per la totale partecipazione dell'ioduro di antimonio è quella di 50° Bè. Naturalmente coll'acido a questa concentrazione si libera dell'iodio, che si elimina facilmente con tre lavaggi successivi con acido solforico a 50° Bè.

Dati analitici:

Antimonio calcolato per 50 cm^3 gr. 0.1092.

Antimonio trovato per 50 cm^3 gr. 0,1091, cioè in meno 0,09 %.

Dato il differente comportamento dei due ioduri di arsenico e di antimonio rispetto all'acido cloridrico, ho pensato di valermi di questo fatto per la loro separazione, ricerca e determinazione. La reazione dell'ioduro si presta anche all'osservazione microscopica. Infatti se sono presenti arsenico ed antimonio in liquido solforico, aggiungendo KI, si ottiene il precipitato dei due ioduri: in liquido parzialmente cloridrico si ottiene soltanto il precipitato di ioduro arsenico. Se si lasciano sedimentare i precipitati e si portano separatamente al microscopio, si osservano nel primo caso accanto a tavolette gialle di forma esagonale delle tavolette di egual forma di color rosso-granato. Nel secondo precipitato si osservano soltanto delle tavolette gialle: queste sono di ioduro di arsenico, quelle color rosso-granato di ioduro di antimonio. Per la separazione e determinazione quantitativa dell'arsenico e dell'antimonio, io procedo così. Sciolgo la sostanza in acido solforico a 50° Bè e porto a volume con lo stesso acido. Precipito in una porzione aliquota, senza aggiunta di acido cloridrico l'ioduro di antimonio e di arsenico e titolo il precipitato. L'iodio assorbito in

questa titolazione corrisponde alla somma dei due ioduri. In un'altra porzione precipito, dopo di aver aggiunto un terzo di acido cloridrico: raccolgo il precipitato, lo lavo tre volte col solito miscuglio di lavaggio, sciolgo, neutralizzo e titolo. Siccome in queste condizioni precipita soltanto l'ioduro di arsenico, l'iodio adoperato in questa seconda titolazione sarà quello assorbito esclusivamente dall'arsenico. Così levando dall'iodio totale quello risultante dalla seconda titolazione, la differenza darà l'iodio corrispondente all'antimonio.

Dati analitici:

Cm^3 100 di soluzione solforica a 50° Bè contengono gr. 0,035625 di arsenico e gr. 0,0555 di antimonio.

Arsenico trovato gr. 0,0354: cioè in meno 0,6 %.

Antimonio trovato gr. 0,0556: cioè in più 0,18 %.

Evidentemente la separazione avviene in modo netto.

Fino a questo punto io ho operato su composti al minimo tanto per l'arsenico quanto per l'antimonio. Ho pensato di estendere il metodo anche agli arseniati ed agli antimoniati, per i quali scarseggiano metodi semplici e pratici di determinazione volumetrica. Difatti per i composti antimonici si ha il metodo di Weller (1) per cui il composto antimonioo si trasforma in pentacloruro e questo per miscuglio con ioduro di potassio in triioduro di antimonio, mentre per ogni atomo di antimonio si mettono in libertà due atomi di iodio. L'iodio che si libera, vien fatto passare mediante un tubo a sviluppo in una soluzione di ioduro di potassio dove si scioglie e si titola con iposolfito.

Per gli arseniati sono stati dati diversi metodi: uno di Boedeker e Brügelman (2), fondato sulla precipitazione dell'acido arsenico con una soluzione titolata di nitrato di uranio, tenendo come indicatore il ferrocianuro: un altro di Franceschi (3) fondato sulla precipitazione dell'acido arsenico col cloruro ferrico tenendo come indicatore il rodanato potassico: un terzo di Rosenthaler (4)

(1) Chem. Centralbl., 1882, pag. 604.

(2) P. Spica — Ch. Medico-farm. e toss., p. I, pag. 457.

(3) Orosi — t. XV, pag. 192 — Pietro Spica — Chim. Med. farmac. e tossicologica, pag. 458, p. I.

(4) Chem. Centralbl., 1905, II, 1523.

basato sullo stesso principio del metodo di Weller per i composti antimonici.

Determinazione dell'arsenico nell'arseniato sodico:

Gr. 0,3404 di $AsO_4HNa_2 + 7H_2O$ forono sciolti in 250 cm³ di acido solforico a 45 Bè, e la determinazione fu fatta come il solito in una parte aliquota.

Arsenico calcolato gr. 0,0796.

Arsenico trovato gr. 0,0795: in meno 0,13 %.

La stessa esattezza dei risultati ottenni anche con composti di antimonio al massimo, operando in questo caso in acido solforico a 50° Bè possibilmente in assenza di acido cloridrico.

In conclusione con questo metodo si possono ricercare e determinare quantitativamente i composti di antimonio e di arsenico al massimo ed al minimo, tanto isolatamente presi, quanto assieme mescolati.

Istituto chimico-farmaceutico e tossicologico della R. Università di Padova.

Addizione di etilidenbisuretane ad acetilacetone

Nota II di G. BIANCHI.

Seguitando lo studio della reazione generale di addizione di aldeidouretani a composti β-dicarbonilici (1), ho voluto anche provare, sempre nell'intento di generalizzare ed estendere la portata di detta reazione, se si potevano addizionare a composti β-dicarbonilici oltre che « aralchilidenuretani » anche « alchilidenuretani ». A tal uopo ho istituito nuove esperienze sostituendo l'aldeide acetica alle aldeidi aromatiche benzoica, cinnamica, anisica e salicilica, le sole sinora sperimentate, e son riuscito facilmente, impiegando l'acetilacetone come composto β-dicarbonilico, a preparare il corrispondente estere etilidenuretanacetilacetone di questa nuova serie, composto di natura completamente alifatica, a differenza di tutti gli altri preparati descritti nella precedente nota.

(1) Gaz. Chim. Ital. XLI, II, p. 81.

Estere etilidenuretanacetilacetone.

Per preparare questo composto [1] si mescolano quantità equimolecolari di acetilacetone e uretane etilico finamente polverizzato e, tralasciando in questo caso ogni aggiunta di alcool, si agita qualche tempo sino a completa dissoluzione dell'uretane. In questo soluto perfettamente limpido si versa allora, prima la quantità corrispondente (1 mol.) di aldeide acetica, preparata di fresco per distillazione della paraldeide $C_6H_{12}O_3$ in presenza di piccole quantità di acido solforico, e poi si aggiungono, raffreddando cautamente in un bagno di acqua della temperatura di dieci gradi circa perchè l'aldeide non distilli via, poche gocce di acido cloridrico concentrato (d. 1,189). Di solito in questa maniera, dopo qualche minuto, la miscela si rapprende, per la formazione di etilidenbisuretane $CH_3 . CH(NH . COOC_2H_5)_2$, p. f. 125-126° [2], in una massa solida, cristallina la quale dopo un paio d'ore circa spontaneamente, meglio ancora se spappolata con una spatola di platino, torna a fluidificarsi lentamente sino, trascorse presso a poco le 24 ore, a chiarificarsi del tutto, sempre per agitazione con spatola di platino, in un liquido limpido assai denso e quasi incoloro destinato di nuovo, piano piano cristallizzando, a solidificarsi in capo a qualche giorno totalmente e definitivamente. Il prodotto grezzo così ottenuto con buon reddito, ben spremuto e lavato su filtro alla pompa con alcool diluitissimo, si purifica facilmente per ripetute cristallizzazioni dall'alcool al 30 % (in peso) da cui vien fuori magnificamente in aghi raggruppati in masse di struttura fibroso-raggiata. La sostanza preparata così allo stato di assoluta purezza è perfettamente bianca, leggera, assai morbida al tatto, quasi inodora e di sapore amarognolo, fusibile nettamente a 77°, solubilissima nel benzolo, cloroformio, alcool ed etere, assai meno solubile nell'acqua, nel solfuro di carbonio e nella benzina di petrolio e

[1] Per prepararne piccole quantità, bastano gr. 5 di acetilacetone, gr. 4,45 di uretane, gr. 2,2 di aldeide acetica e 6 gocce di acido cloridrico concentrato (d. 1,189).

[2] Ciò che fu anche sperimentalmente constatato per la facile identificazione di questo composto descritto per la prima volta da Nencki (Berichte VII, p. 158) e in seguito altrimenti ottenuto e rianalizzato anche da Bischoff (Berichte VII, p. 629) e da W. Schmidt (J. pr. [2] 24, 124).

pooo solubile addirittura nella ligroina leggera (p. e. 47–70°). Non ha funzione acida nè basica ed è stabilissima verso gli acidi minerali. Con gli alcali anche non molto concentrati invece dà segni evidenti di decomposizione e con cloruro ferrico ed acido solforico concentrato, per debole riscaldamento, si colora in rosso sangue:

All'analisi:

I. gr. 0,1877 di sostanza fornirono gr. 0,3842 di CO_2 e gr. 0,1372 di H_2O.

II. gr. 0,3829 di sostanza diedero gr. 0,7820 di CO_2 e gr. 0,2773 di H_2O.

III. gr. 0.4453 di sostanza col metodo di Kjeldahl modificato da Jodlbauer [1] richiesero infine per la saturazione dell'ammoniaca distillata cmc. 20 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.

Cioè su cento parti:

	Trovato			Calcolato per $C_{10}H_{17}NO_4$
	I	II	II	
Carbonio	55,82	55,69	—	55,81
Idrogeno	8,12	8,04	—	7,90
Azoto	—	—	6,28	6,51

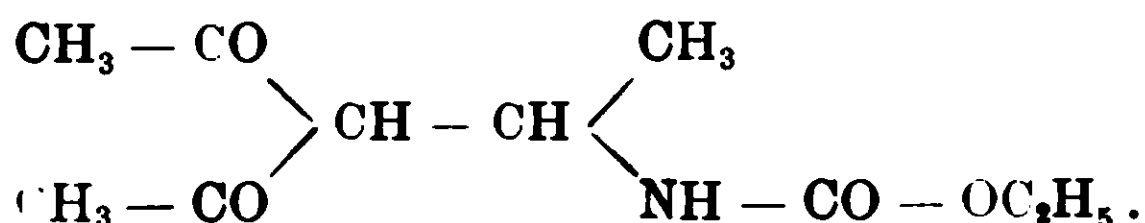
Determinazione del peso molecolare col metodo ebullioscopico di W. Landsberger.

Gr. 0 4848 di sostanza (p) disciolti in gr. 16,68 di benzolo (P), provocarono un innalzamento del punto di ebollizione Δ^t di gradi centigradi 0°.35 [p. e. solvente 80°,35; p. e. soluzione 80°,70].

Applicando la solita formula $M = K \frac{100 \cdot p}{P \cdot \Delta^t}$, K, costante ebullioscopica del benzolo, uguale a 26,1:

Peso mol. trovato	Peso mol. calcolato per $C_{10}H_{17}NO_4$
216	215

La formula di costituzione poi di detto composto $C_{10}H_{17}NO_4$, in armonia alle considerazioni accennate nel precedente lavoro, sarebbe questa:

$$\begin{matrix} CH_3 - CO & & CH_3 \\ & \rangle CH - CH \langle & \\ CH_3 - CO & & NH - CO - OC_2H_5 . \end{matrix}$$

(1) M. Jodlbauer Chem. Zentralblatt 1886, p. 433.

(2) M. Jodlbauer. Z. an. Chem. 26, 92.

E il meccanismo dell'addizione assai verosimilmente si spiegherebbe con le seguenti equazioni:

I fase

$$CH_3 - C\begin{matrix} H \\ \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} H\,HN - CO - OC_2H_5 \\ \\ H\,HN - CO - OC_2H_5 \end{matrix} = H_2O +$$

aldeide acetica   2 mol. uretane

$$+ CH_3 - CH\begin{matrix} NH - CO - OC_2H_5 \\ NH - CO - OC_2H_5 \end{matrix}$$

etilidenbisuretane

II fase

$$CH_3 - CH\begin{matrix} NH - CO - OC_2H_5 \\ \\ NH - CO - OC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 - CO - CH - CO - CH_3 \\ | \\ H \end{matrix} =$$

etilidenbisuretane   acetilacetone

$$= CO\begin{matrix} NH_2 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

1 mol. uretane

$$+ \begin{matrix} CH_3 - CO \\ CH_3 - CO \end{matrix} \rangle CH - CH\begin{matrix} CH_3 \\ NH - CO - OC_2H_5 \end{matrix}$$

estere etilidenuretanacetilacetone

Di questa nuova famiglia di composti complessi di addizione descritti nella presente e precedente nota ho già iniziato uno studio chimico e fisico più esteso. Quanto prima mi propongo perciò di tornare sull'argomento.

Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università — Pisa, Dicembre 1911.

Per la costituzione degli acidi fulminurici.

Nota VII di C. ULPIANI.

Sull'acido isofulminurico.

Attualmente nella letteratura chimica sono descritti due acidi fulminurici, l'acido α-isofulminurico, ottenuto da Ehrenberg ([1]) nel 1885 e il β-isofulminurico ottenuto pochi mesi dopo dallo Scholvien ([2]), che lo chiamò appunto β-iso, perchè differiva in alcune proprietà fisiche da quello di Ehrenberg. Confrontando infatti il suo acido con quello di Ehrenberg in base alla descrizione fattane da questo A. lo Scholvien trova. che il comportamento chimico dei due acidi è identico, ma che i due acidi differiscono per il punto di fusione (il β-iso. secondo Scholvien, fonde a 196°, mentre l'α-iso, secondo Ehremberg, è infusibile) e per la solubilità in acqua ed in alcool, nei quali solventi l'α-iso sarebbe molto solubile e scarsamente solubile il β-iso.

Tali caratteri differenziali sarebbero certamente sufficienti per dimostrare la esistenza di due acidi isofulminurici diversi, ma come verrà esposto nella prima parte di questo lavoro, a me, pur seguendo in tutti i suoi dettagli e reiterate volte i metodi di Ehrenberg, non è stato possibile preparare un acido isofulminurico colle proprietà che l'Ehrenberg gli assegna. Al suo posto io ho sempre trovato l'acido β-isofulminurico di Scholvien. E per quanto l'esistenza dell'acido α-isofulminurico sia stata confermata dal Nef ([3]), il quale ha anzi aggiunto alle sue proprietà quella di dare una colorazione rosso-sangue con percloruro di ferro. io debbo purtuttavia dichiarare che un acido della formola $C^3H^3O^3N^3$, cristallizzato, infusibile, molto solubile in acqua ed alcool, che dà una colorazione rosso-sangue con cloruro ferrico non si forma nella reazione di Ehrenberg, ossia nell'azione di HCl gassoso sul fulminato mercurico sospeso nell'etere e successiva azione dell'ammoniaca concentrata.

La costituzione dell'acido β-isofulminurico, che, non esistendo l'α-iso. potrebbe più semplicemente essere chiamato acido isoful-

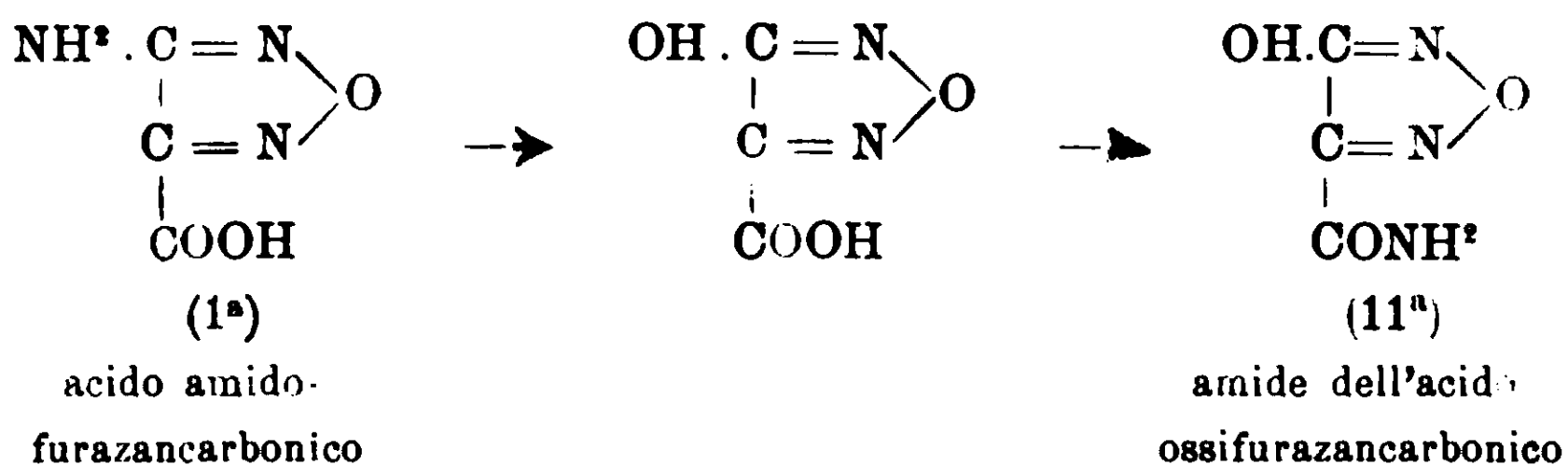
[1]) J. f. pr. Chem. 30, pag. 38.
([2]) J. f. pr. Chem. 33, pag. 461.
([3]) Ann. 280. pag. 291.

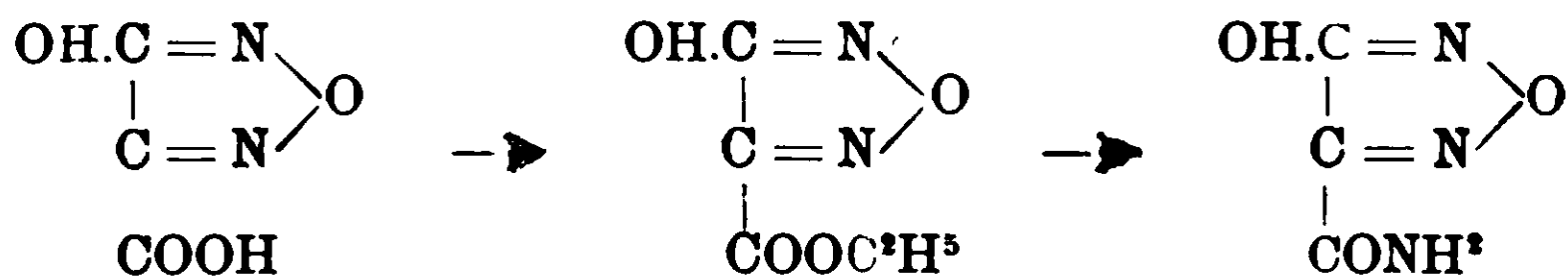
minurico, non è ancora nota e anzi non è stata in alcun modo ricercata nemmeno dallo stesso Scholvien: a me è riuscito stabilirla con certezza.

Facendo agire la barite sull'acido β-isofulminurico si sviluppa ammoniaca e si forma un sale di bario, da cui con acido cloridrico ho ottenuto l'acido ossi-furazan-carbonico affatto identico a quello ottenuto da Hantzsch ed Urbahn [1] per azione del permanganato sull'acido ossi-furazan-acetico. Con ciò poteva ritenersi dimostrato che un ossidrile dell'acido ossi-furazan-carbonico è sostituito nell'acido β-isofulminurico da un amidogene, ma restava indeciso quale dei due ossidrili dell'acido ossi-furazan-carbonico fosse sostituito

$$\begin{array}{ccccc} NH^2.C=N\diagdown & & OH.C=N\diagdown & & OH.C=N\diagdown \\ \quad | \qquad\quad \rangle O & \longrightarrow & \quad | \qquad\quad \rangle O & \longrightarrow & \quad | \qquad\quad \rangle O \\ \quad C=N\diagup & & \quad C=N\diagup & & \quad C=N\diagup \\ \quad | & & \quad | & & \quad | \\ \quad COOH & & \quad COOH & & \quad CONH^2 \end{array}$$

(Iª) acido amido-furazancarbonico

(IIª) amide dell'acido ossifurazancarbonico

Ho potuto stabilire quale delle due formole sopraindicate spetti effettivamente all'acido β-isofulminurico facendone la sintesi. Partendo dall'acido ossi-furazancarbonico ne ho preparato l'etere sciogliendolo in alcool assoluto e saturando la sua soluzione alcoolica con acido cloridrico gassoso. Trattando poi l'etere con ammoniaca acquosa concentrata ho ottenuto l'amide, che si è dimostrata identica all'acido β-isofulminurico

$$\begin{array}{ccccc} OH.C=N\diagdown & & OH.C=N\diagdown & & OH.C=N\diagdown \\ \quad | \qquad\quad \rangle O & \longrightarrow & \quad | \qquad\quad \rangle O & \longrightarrow & \quad | \qquad\quad \rangle O \\ \quad C=N\diagup & & \quad C=N\diagup & & \quad C=N\diagup \\ & & \quad | & & \quad | \\ \quad COOH & & \quad COOC^2H^5 & & \quad CONH^2 \end{array}$$

All'acido isofulminurico di Scholvien spetta dunque evidentemente le II delle due formole sopra riportate, ossia la formola di ossi-furazan-carbonamide.

[1] Ber. 28, 764 (1895)

1° Sull'acido α-iso-fulminurico di Ehrenberg.

L'acido β-isofulminurico (acido iso-fulminurico di Ehrenberg) fu preparato da Ehrenberg (I) nel 1884 per azione dell' HCl gassoso e secco sul fulminato mercurico secco sospeso nell'etere assoluto. L'acido cloridrico seccato su acido solforico e anidride fosforica veniva condotto in un ampio pallone, immerso nel ghiaccio, contenente gr. 100 di fulminato mercurico secco sospeso in circa 400 cc. di etere assoluto. Si faceva gorgogliare il gas nell'etere mentre il pallone veniva continuamente agitato, fino a che si aveva assorbimento. A questo punto si filtrava e l'etere filtrato veniva poco alla volta versato in una bevuta pure raffreddata con ghiaccio contenente circa 400 cc. di ammoniaca concentrata. Dopo separazione dell'etere la soluzione acquosa fortemente ammoniacale veniva abbandonata in un largo cristallizzatore all'evaporazione spontanea, a temperatura ordinaria. Dopo circa 24 ore il liquido s'intorbidava, si producevano bolle di gas e incominciava la separazione di una sostanza cristallina, che cautamente ricristallizzata dall'acqua bollante, presentò all'analisi la composizione di un acido amido-fulminurico $C^3H^4O^2N^4$ in cui cioè un ossidrile dell' acido $C^3H^3O^3N^3$ era sostituito da un amidogene.

Dopo aver separato questa sostanza l'Lhrenberg concentra un po' le acque ammoniacali facendole bollire, poi le acidifica con acido solforico diluito e le estrae con etere. Gli estratti eterei, dopo la distilazione dell'etere, lasciano indietro una massa solida, dalla quale con un processo lungo e laborioso egli isola l'acido iso-fulminurico $C^3N^3H^3O^3$ e un altro prodotto molto solubile in etere e che dà intensa colorazione col $FeCl^3$, al quale assegna la formula $C^3H^7N^5O^3$ (sale ammonico di un acido amido-fulminurico).

In definitiva nell'azione dell' HCl sul fulminato mercurico in presenza di etere e in assenza di acqua l'Ehrenberg ha isolato :

1. l'acido α-isoamido-fulminurico $C^3N^4O^2H^4$ che ha analizzato e di cui ha analizzato il derivato argentico $(C^3N^4H^4O^2)AgNO^3$ e il derivato cuprammonico $(C^3N^4H^4O^2)^2CuO.2NH^3$;

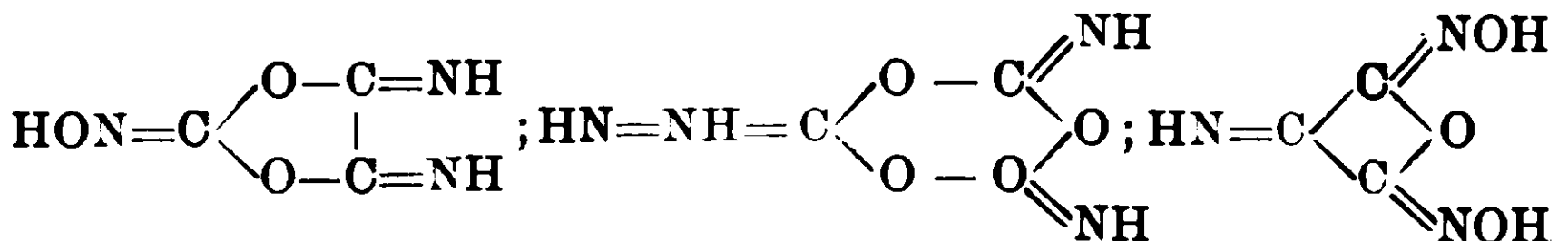
2. L'acido α-iso-fulminurico $C^3N^3O^3H^3$ che ha ha analizzato e

(1) Loco citato.

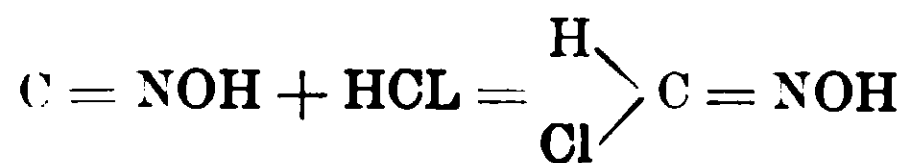
di cui ha analizzato il sale d'argento $C^3N^3O^3H^2Ag$, il sale d'ammonio e il sale di bario;

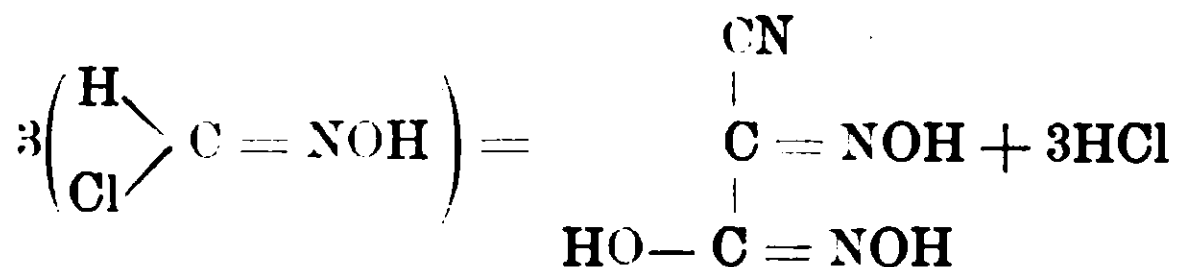
il sale ammonico di un acido amido-fulminurico sciropposo, che all'analisi ha presentata la composizisne $C^3H^7N^5O^3$.

L'anno appresso (1885) in un successivo lavoro l'Ehrenberg emise per l'acido fulminurico di Liebig e per gli acidi isofulminurici le seguenti tre formule di struttura che dopo gli studi fatti in seguito sull'argomento non sono più sostenibili

$$HON{=}C\begin{array}{l}\diagup O-C{=}NH\\ \quad\ \ |\\ \diagdown O-C{=}NH\end{array};\ HN{=}NH{=}C\begin{array}{l}\diagup O-C\begin{array}{l}{/\!\!/}NH\\ \diagdown\end{array}\\ \qquad\qquad\quad O\\ \diagdown O-C\begin{array}{l}\diagup\\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{array}\end{array};\ HN{=}C\begin{array}{l}\diagup C\begin{array}{l}{/\!\!/}NOH\\ \diagdown\end{array}\\ \qquad\quad O\\ \diagdown C\begin{array}{l}\diagup\\ \diagdown\!\!\diagdown NOH\end{array}\end{array}$$

Dieci anni dopo, nel 1894, nella sua 2ª memoria sull'atomo di carbonio bivalente (¹) il Nef ha ripreso i lavori dell'Ehrenberg e non soltanto ha dato le formule di costituzione delle tre sostanze descritte dall'Ehrenberg ma sempre in base alle sue nuove vedute sulla chimica dell'acido fulminico, ha interpretato il meccanismo della loro formazione.

Secondo il Nef nelle condizioni scelte dall'Ehrenberg ossia facendo passare acido cloridrico secco sul fulminato mercurico secco sospeso nell'etere assoluto si libera acido fulminico che resta sciolto nell'etere addizionandosi all'acido cloridrico in forma di formilcloridossima

$$C = NOH + HCL = \begin{array}{l}H\diagdown\\ \qquad\ C = NOH\\ Cl\diagup\end{array}$$

La formicloridossima trattata con ammoniaca dà origine a un polimero dell'acido fulminico, all'aoido isonitroso-ciano-acetidrossammico.

$$3\left(\begin{array}{l}H\diagdown\\ \qquad C = NOH\\ Cl\diagup\end{array}\right) = \begin{array}{c}CN\\ |\\ C = NOH + 3HCl\\ |\\ HO-C = NOH\end{array}$$

L'acido isonitroso-ciano-acetidrossammico, trattato con un eccesso di ammoniaca, dà una soluzione gialla in cui dopo poche ore

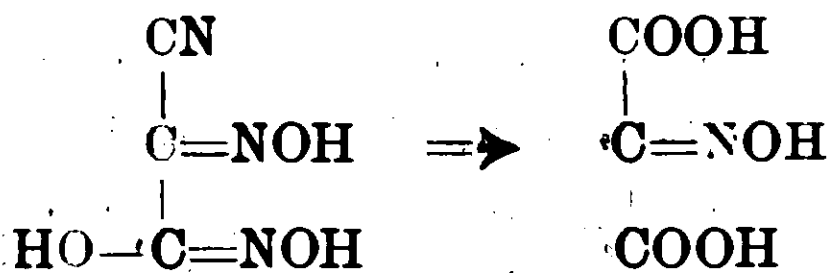
(¹) Ann. 280, p. 291.

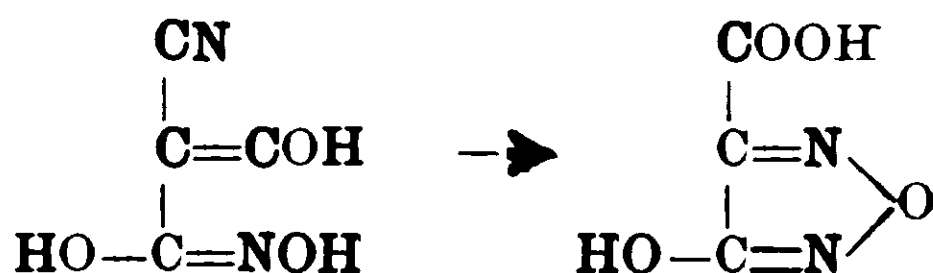
non si può più riconoscere la sostanza originaria la quale, in queste condizioni, si trasforma appunto nei tre prodotti ottenuti da Ehrenberg e che precedentemente ho descritto, ossia l'acido α-isofulminurico $C^3N^3O^3H^3$ e i derivati $C^3N^4O^4H^2$ e $C^3H^7N^5O^3$.

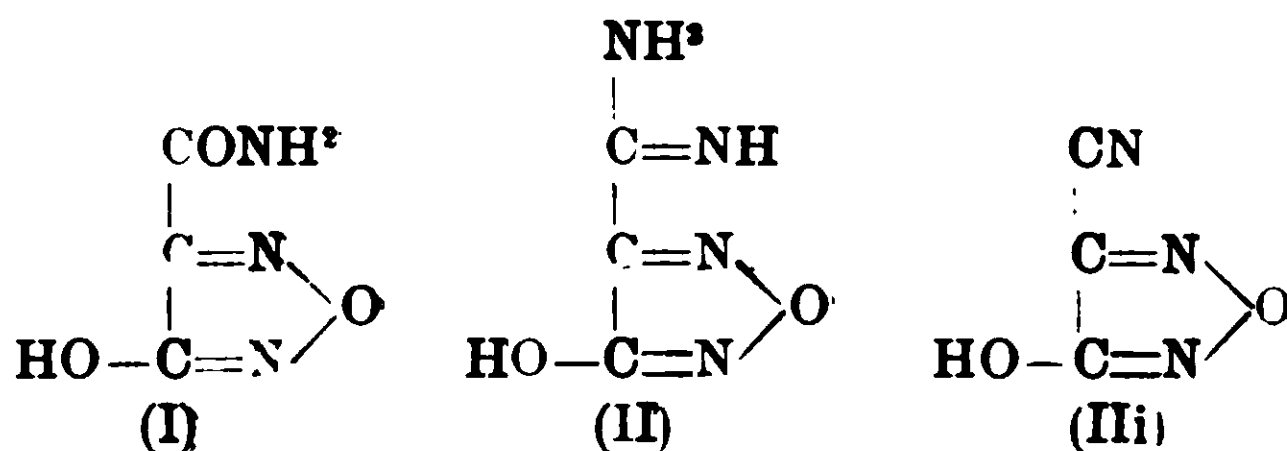
In breve, secondo il Nef, quando l'Ehrenbeg fa passare una corrente di HCl sul fulminato di mercurio sospeso nell'etere egli ottiene una soluzione eterea di formilcloridossima, la quale trattata con un grande eccesso di ammoniaca acquosa concentrata dà origine alle tre sostanze di Ehrenberg (acido α-isofulminurico e derivati). Se l'Ehrenberg avesse trattata la sua soluzione eterea con minor quantità di ammoniaca, avrebbe isolato il sale ammonico dell'acido ciano-isonitroso-acetidrossamico, dal quale poi per una ulteriore azione dell'ammoniaca avrebbe ottenuto il suo acido α-iso-fulminurico.

Infatti nella sua preparazione l'Ehrenberg descrive una polvere gialla, di cui ho potuto raccogliere appena un grammo in venti preparazioni di cento grammi di fulminato mercurico l'una: secondario il Nef questa polvere gialla è appunto il sale ammonico secondo del suo acido ciano-isonitroso-acetidrossammico, sfuggito all'azione decomponente dell'ammoniaca concentrata in eccesso.

Circa il meccanismo di questa azione decomponente dell'ammoniaca, per cui dall'acido ciano-isonitroso-acetidrossammico si passerebbe all'acido isofulminurico e derivati, il Nef lo ha interpretato nei suoi più minuti dettagli. In un suo tentativo di saponificazione dell'acido ciano-isonitroso-acetoidrossammico colla potassa concentrata per mezzo della quale egli sperava di giungere all'acido isonitroso-malonico:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CN \\ \quad\;\;\, | \\ \quad\;\; C{=}NOH \\ \quad\;\;\, | \\ HO{-}C{=}NOH \end{array} \Longrightarrow \begin{array}{l} COOH \\ \;| \\ C{=}NOH \\ \;| \\ COOH \end{array}$$

egli trovò che veniva eliminato un solo N allo stato di ammoniaca e che invece dell'aspettato sale potassico dell'acido isonitroso malonico si formava il sale potassico di un nuovo acido, a cui dette la formula dell'acido ossifurazan-carbonico, formatosi per saponificazione del gruppo nitrilico e per eliminazione di acqua dai due gruppi ossimidici dell'acido ciano-isonitroso-aceto-idroassammico

```
      CN                    COOH
      |                     |
      C=COH       —>        C=N\
      |                     |    >O
HO—C=NOH             HO—C=N/
```

In base a queste considerazioni ammise che le tre sostanze di Ehrenberg fossero derivati dall'acido ossifurazanearbonico e precisamente l'acido isofulminurico come l'amide (I). la sostanza $C^3N^4O^3H^4$ come la ammidina (II) e la sostanza $C^3H^7N^6O^3$ come il nitrile (IH)

```
                              NH²
                              |
    CONH²                     C=NH                   CN
    |                         |                      :
    C=N\                      C=N\                   C=N\
    |    >O                   |    >O                |    >O
HO—C=N/                  HO—C=N/               HO—C=N/
    (I)                       (II)                  (III)
```

Proseguendo nella storia dell'acido α-isofulminurico noi giungiamo al 1895 in cui Hantzsch ed Urbahn (I) prepararono l'acido-ossi-furazanacetico con permanganato e studiarono il comportamento del suo sale potassico che doveva essere identico al sale potassico di Nef ottenuto per azione della potassa concentrata sull'acido ciano-isonitroso-acetidrossammico. Ora, mentre il sale potassico di Nef dà con percloruro di ferro una colorazione rosso-sangue, il sale potassico dell'acido ossi-furazan-dicarbonico non mostrò questa reazione: esso con cloruro ferrico si colora in giallo e questa colorazione diventa debolmente rossa soltanto per aggiunta di alcali.

La sola base sperimentale su cui poggiavano le concezioni di Nef sull'acido α-isofulminurico veniva dunque un po' scossa e dubbia parve all'Hantzsch la identità dei suoi sali.

Il Wieland nella sua monografia « Sull'acido fulminico » riepilogando la questione si esprime in questi termini.

« La serie dell'acido iso-fulminurico preparato da Ehrenberg « costituisce un altro degli indovinelli che aspettano la loro solu- « zione nel campo della chimica dell'acido fulminico. L'acido ossi- « furazan-carbonico descritto da Hantmoh e Urbahn ha proprietà « diverse dall'acido corrispondente al sala di Nef. Il prodotto di « saponificazione ottenuto da Nef è piuttosto idantico al sale di un

« acido che è stato ottenuto nell'attacco dell'acido furoxanmono-
« carbonico per mezzo degli alcali ossia coll'acido iso-nitroso-ma-
« lon-idrossammico. Altre obiezioni si potrebbero ancora muovere
« contro la formula dell'acido iso-fulminurico di Ehrenberg pro-
« posta dal Nef, cosicchè quest'acido attualmente rimane senza for-
« mola ».

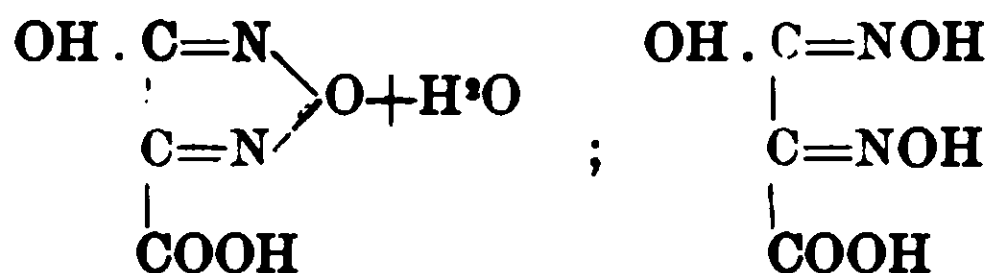
Come risulterà dalle seguenti ricerche la chimica dei composti di Ehrenberg é ora perfettamente definita.

In primo luogo io ho potuto sperimentalmente confermare quanto ha intuito il Wieland a proposito del sale potassico di Nef. Esso non è il sale potassico dell'acido ossi-furaxan-carbonico, ma il sale potassico dell'acido isonitroso malonidrossammico.

Gr. 5 di acido meta-fulminurico (con la semplice ebollizione in acqua l'acido metafulminurico si trasforma in acido ciano-iso-nitroso-acetidrossammico (sono tenuti a bagnomaria per un'ora con potassa concentrata) 35 gr. di potassa caustica e 50 cc. di acqua); si acidifica con acido acetico fino a reazione debolmente acida e si precipita con alcool. Si ottiene così cristallizzato un sale potassico che in tutto si comporta come il sale di Nef e che all'analisi ha dato numeri corrispondenti alla formula $C^3H^3O^5N^2K$.

	Calcolato per $C^3H^3O^5N^2K$	Trovati	Analisi di Nef: Calcolato per $C^3HN^2O^4K \times H^2O$	Analisi di Nef: Trovati
N	15,04	14,91	15,04	14.61
K	21,02	20,85	21,02	21,89

Come è evidente il Nef nel calcolo delle sue analisi ha considerato il suo composto come sale potassico dell'acido ossi-furazan-carbonico con una molecola di acqua di cristallizzazione.

$$\begin{array}{l} OH.C{=}N\diagdown \\ \quad\;\; \vdots \qquad\;\; \rangle O+H^2O \\ \quad\;\; C{=}N\diagup \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COOH \end{array} \quad ; \quad \begin{array}{l} OH.C{=}NOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; C{=}NOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COOH \end{array}$$

Invece esso è il sale potassico dell'acido isonitroso malonidrossammico. Infatti mentre l'acido ossi-furazan-carbonico non dà nè la colorazione rosso sangue con cloruro ferrico nè il precipitato verde con acetato di rame, il sale di Nef dà evidentissime queste due reazioni che dimostrano in esso la presenza di un gruppo acido-idrossammico. Tutte le sue reazioni sono identiche a quelle

dell'acido-isonitroso malonidrossammico descritto da Wieland e Gmelin [1].

Bene a ragione dunque Hantzsch e Wieland hanno posto in dubbio la base sperimentale delle concezioni di Nef sull'acido isofulminurico di Ehrenberg. Ciononostante benchè nel 1895 l'acido ossifuraxan-carbonico non fosse noto e benchè il Nef per interpretare il meccanismo di formazione dei composti di Ehrenberg si fondasse soltanto sopra un'unica base sperimentale la quale come sopra è stato illustrato si è dimostrata erronea, purtuttavia il Nef ha perfettamente indovinato asserendo che i composti di Ehrenberg sono derivati dell'acido ossifurazan-carbonico. Ciò risulterà dimostrato dalle seguenti ricerche.

Costituzione dell' amide isofulminurica.

Come si è detto di sopra l'amide di Ehremberg si ottiene trattando con ammoniaca acquosa concentrata il prodotto della reazione fra acido cloridrico secco e fulminato mercurico sospeso nell'etere assoluto e lasciando evaporare le acque ammoniacali alla temperatura ordinaria. Dopo tre o quattro giorni l' amide si deposita in cristalli aghiforni raggruppati a rosette e fortemente colorati in bruno. Per ripetute e rapide cristallizzazioni dall'acqua bollente si ha perfettamente bianca e pura.

Non fonde nemmeno a 315°; sulla lamina di platino carbonizza e brucia senza fondere.

Dà un caratteristico precipitato cristallino di color violetto con la soluzione ammoniacale di solfato di rame.

Analizzata corrisponde alla formula:

$$C^3N^4O^2H^4$$

Non dà affatto colorazione rosso-sangue con percloruro di ferro come pretende il Nef il che fa supporre che il Nef non ha in realtà ripetuta la preparazione di Ehrenberg.

Per determinare la costituzione di questo amide io ho proceduto nel modo seguente:

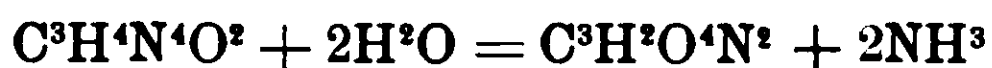
gr. 2 di amide-Ehrenberg sono mantenuti all' ebollizione con una soluzione di barite caustica fino a cessazione dello sviluppo

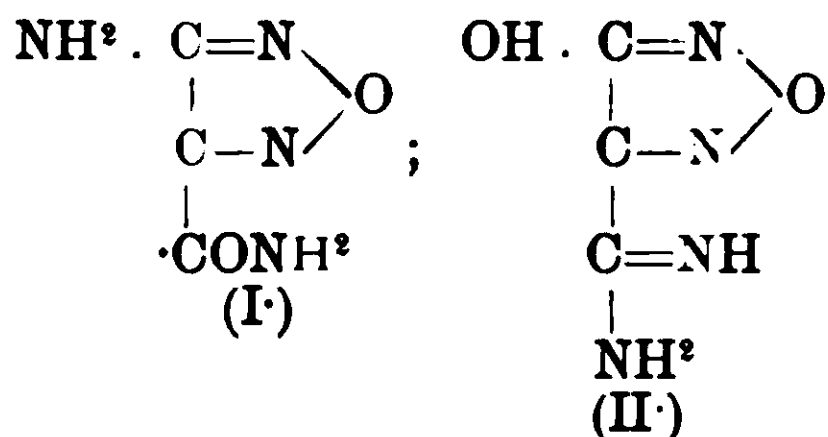
(1) Ann. 367 pag. 68.

di ammoniaca. Al fondo del recipiente si depone un sale di bario insolubile. Si scioglie il sale di bario in acqua con acido cloridrico e si estrae con etere. Trattando gli estratti eterei con ammoniaca alcoolica si ha un sale ammonico che ricristallizzato dall' alcool diluito fonde a 195° come il sale ammonico dell'acido ossi-furazan-carbonico descritto da Hantzsch e Urbahn.

Sciogliendo ora questo sale in acqua, acidificando con acido cloridrico ed estraendo con etere si ha dopo evaporazione dell'etere un acido che ricristallizzato dall'etere benzolo fonde a 175° come l'acido ossi-furazan-carbonico e presenta la composizione e, tutte le proprietà di quest'acido.

Evidentemente nell'ebollizione con barite la reazione corre secondo la seguente equazione:

$$C^3H^4N^4O^2 + 2H^2O = C^3H^2O^4N^2 + 2NH^3$$

ossia per formare l'acido ossi-furazan-carbonico due amidogen dell'amido Ehrenberg sono sostituiti da due ossidrili

```
NH². C=N\         OH . C=N\
     |    >O           |    >O
     C—N/    ;         C—N/
     |                 |
    ·CONH²             C=NH
     (I·)              |
                       NH²
                       (II·)
```

il che dimostra che all'amide di Ehnberg spetta la formula (I) di amide dell'acido-furazan-carbonico. Il Nef invece propone la (II) formola di ammidina. Questa formola è insostenibile. Contro essa oltre altre considerazioni che verranno sviluppate in un'altra nota parla il modo stesso con cui si ottiene il prodotto ossia per cristallizzazione diretta da acque fortemente ammoniacali. Ora l'acido ossi-furazan-carbonico è un acido forte che rende bleu la carta di rosso-Congo ed è un'acido bibasico che dà con l' ammoniaca un sale biammonico stabilissimo. Non si può quindi ammettere la for mola di ammidina, perchè non è concepibile che in seno all'ammoniaca concentrata cristallizzi un derivato dell'acido ossifurazan-carbonico con un ossidrile libero non salificato dall'ammoniaca.

Sull'acido iso-fulminurico di Ehrenberg

Seguendo il processo descritto da Ehrenberg dopo aver separato i cristalli dell'amide isofulminurica restano indietro acque madri fortemente ammoniacali. Queste acque sono fatte bollire per cacciar via l'eccesso di ammoniaca e dopo acidificazione con acido solforico sono estratte ripetutamente con etere. Distillando l'etere resta indietro un residuo che dovrebbe contenere l'acido β-isofulminurico quale è stato descritto da Ehrenberg; ossia un acido della formula $C^3N^3O^3H^3$ cristallizzato, molto solubile in acqua ed in alcool che non fonde sulla lamina di platino e che secondo Nef dà un' intensa colorazione rosso-sangue col percloruro di ferro.

Orbene a me non è riuscito ottenere tale acido con le proprietà indicate da Ehrenberg e da Nef: invece sempre al suo posto ho ottenuto un acido ben definito, ossia l'acido β-iso fulminurico di Scholvien le cui proprietà saranno descritte in seguito insieme alle ricerche da me fatte per stabilirne la costituzione.

Poichè le proprietà dei due acidi α-iso e β-iso, quali sono descritti rispettivamente da Ehrenberg e Scholvien, sono presso a poco identiche e in fondo essi non differiscono essenzialmente fra loro che per la fusibilità, io credo che l'Ehrenberg sia incorso in uno scambio di preparati nel determinare la fusibilità del suo acido (forse coll'amide iso-fulminurica che è infusibile) dimodochè non esisterebbe che un solo acido-iso fulminurico che si otterrebbe sempre come prodotto terminale sia che, seguendo il metodo di Ehrenberg, si faccia agire l'acido cloridrico sul fulminato mercurico, sia che, seguendo il procedimento di Scholvien, si faccia agire l'acido solforico sul fulminato sodico.

11) — Costituzione dell'acido iso-fulminurico (acido β-isofulminurico di Scholvien)

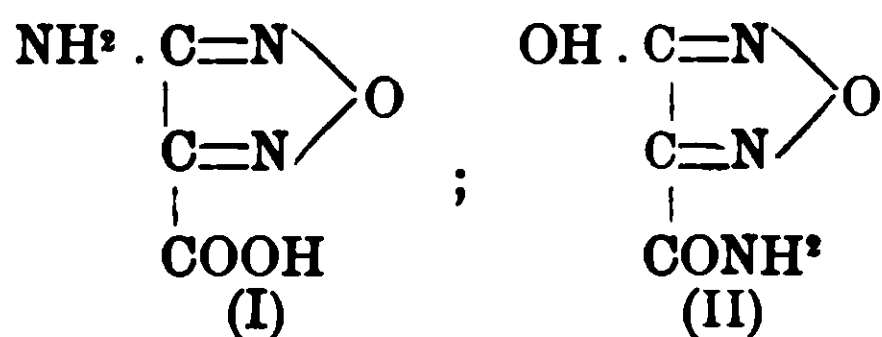
L'acido β-isofulminurico fu ottenuto da Scholvien come prodotto di trasformazione dell'acido meta-fulminurico. Lasciando l'acido meta-fulminurico secco in recipiente chiuso dopo due o tre mesi esso si ritrova completamente trasformato in acido β-iso fulminurico.

Sulla preparazione dell' acido fulminurico, sulla sua costituzione e sulle condizioni che influiscono nella sua trasformazione in acido β-iso comunicherò in una nota successiva.

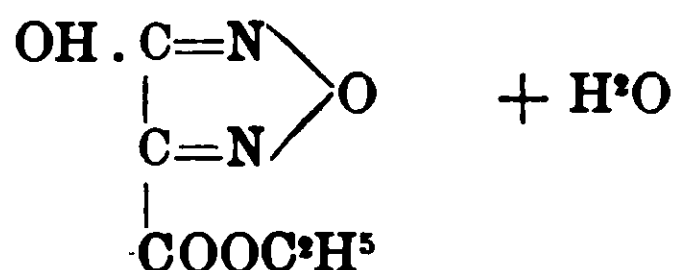
Quì mi occuperò soltanto della costituzione dell'acido β-iso fulminurico di Scholvien, costituzione che finora non era stata oggetto di alcuna ricerca sperimentale.

gr. 5 di acido β-iso fulminurico (punto di fusione 204-205) sono trattati con una soluzione di barite fino a cessazione dello sviluppo dell'ammoniaca. Si forma in fondo alla bevuta un sale di bario pesante, insolubile in acqua che viene sciolto in acido cloridrico. La soluzione è poi estratta con etere: l'etere è poi distillato. Si ottiene così un acido che ricristallizzato dall'etere + benzolo fonde a 176° e che in tutto si dimostra identico all'acido ossi-furazan carbonico preparato secondo il metodo di Hantzsch con cui è stato confrontato.

Il fatto che dall'acido β-iso fulminurico si ottiene per azione della barite l'acido ossi-furazan-carbonico rende possibile per l'acido β-iso fulminurico le due seguenti formule

```
NH². C=N\          OH . C=N\
     |    >O             |    >O
     C=N/        ;       C=N/
     |                   |
     COOH                CONH²
     (I)                 (II)
```

Per decidere fra le due io ho preparato l'et re ossi-furazancarbonico e dall'etere ho preparato la corrispondente amide che si è dimostrata identica all'acido β-isofulminurico di Scholvien, al quale quindi spetta senza dubbio la formula (II) di amide dell'acido ossi-furazan-carbonico.

Etere ossi-furazan-carbonico.

```
OH . C=N\
     |    >O      + H²O
     C=N/
     |
     COOC²H⁵
```

L'acido ossi-furazan carbonico fu preparato dall'acido ossi-furazan-acetico seguendo il metodo di Hantzsch ed Urbahn ([1]).

Per preparare l'etere ho sciolto l'acido in alcool assoluto e

([1]) Ber. XXV pag. 753.

sulla soluzione ho fatto passare una corrente d' acido cloridrico secco fino a saturazione tenendo il recipiente immerso nel ghiaccio. La mattina seguente questa soluzione cloridrica viene distillata nel vuoto: nel fondo del palloncino a distillazione resta un liquido denso che si riprende con acqua e si estrae con etere. Per evaporazione dell'etere la nuova sostanza cristallizza in grandi cristalli trasparenti ohe si purificano con una sola cristallizzazione dall'acqua calda.

La soluzione fonde a 45°.

Essa contiene una molecola d' acqua di cristallizzazione che perde tenuta in essicatore nel vuoto diventando liquida.

L' etere ossi-furazan-carbonico è discretamente solubile in acqua calda, poco nella fredda, molto solubile in alcool, etere, cloroformio, benzolo ecc.

Col nitrato d'argento dà un precipitato bianco solubile in acqua bollente da cui cristallizza in aghetti. Con acetato neutro di piombo dà pure un precipitato bianco solubile in acqua calda. Col nitrato mercuroso dà pure un precipitato ma insolubile a caldo. Non precipita nè con cloruro mercurico, nè con cloruro di Bario.

Con cloruro ferrico dà una colorazione gialla che diviene un poco più intensa all'ebollizione.

Con acetato di rame non precipita subito ma dopo un po' di tempo in cristalli verde-chiari.

Calcolato per $C^5N^2O^4H^6 + H^2O$ N °/₀ 16.47

Trovato °/₀ 16,54

Sale ammonico dell'etere ossi-furazan-carbonico.

Questo sale si prepara per azione dell'ammoniaca sull'etere precedentemente descritto.

È molto solubile in acqua, molto meno nell'alcool dalla cui soluzione bollente cristallizza per raffreddamento in lunghi aghi.

Fonde a 185-186° con decomposizione.

La sua soluzione acquosa precipita in bianco col nitrato d'argento e il precipitato è solubile a caldo. Similmente coll'acetato di piombo: il precipitato è però solubile nell'eccesso di reattivo. Precipita pure con nitrato mercuroso: il precipitato è solubile in acqua bollente e cristallizza per raffreddamento in bei cristalli.

Non precipita nè con cloruro mercurico nè con cloruro di Bario.

Con cloruro ferrico dà un precipitato giallognolo solubile a caldo mentre il liquido assume una colorazione gialla. Con acetato di rame dopo un po' di tempo precipita in squamette cristalline che si sciolgono a caldo e cristallizzano per raffreddamento

Calcolato per $C^5N^2O^4H^6 . NH^3$	Trovato
N °/₀ 24,00	24,03
C » 34,28	33,74
H » 5,14	5,58

Sale ammonico dell'amido ossi-furazan carbonica.

Il sale ammonico dell'etere ossi-furazan carbonico precedentemente descritto è sciolto in alcool e sottoposto ad una corrente di ammoniaca gazosa secca fino a saturazione mentre il recipiente è raffreddato con acqua ghiacciata. Si lascia poi stare in recipiente tappato alla temperatura ordinaria per alcuni giorni: così viene a poco a poco a depositarsi il nuovo composto in cristallini che aderiscono alle pareti del recipiente. Quando il deposito dei cristalli non accenna più a crescere si filtra e si ricristallizza dall'acqua o dall'alcool.

Il sale ammonico dell'amido ossi-furazan carbonico è solubilissimo in acqua da cui cristallizza in aghi ed è abbastanza solubile in alcool diluito e bollente da cui può essere ottenuto cristallizzato per raffreddamento.

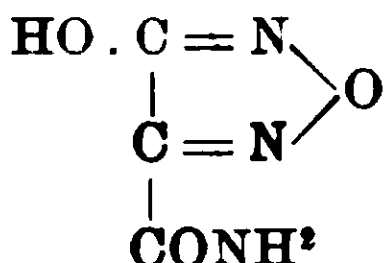
Fonde a 200-202°.

La sua soluzione acquosa dà col nitrato d'argento un precipitato bianco insolubile in acqua anche bollente. Col nitrato mercuroso dà un precipitato grigio. Con acetato neutro di piombo non precipita subito ma col tempo lascia depositare dei bei cristalli: non precipita nè con cloruro di bario nè con cloruro mercurico.

Con cloruro ferrico dà una colorazione gialla che diviene giallo-aranciata coll'ebollizione. Con acetato di rame precipita dopo un po' di tempo in squamette cristalline e ricristallizzabili dall'acqua calda

Calcolato per $C^3N^3O^3H^3 . NH^3$	Trovato
N °/₀ 38,35	38 80
C » 24.66	24,49
H » 4,10	4,30

Amide ossi-furazan-carbonica.

```
HO . C = N\
     |      >O
     C = N/
     |
   CONH²
```

L'amide ossi-furazan-carbonica si ottiene facilmente dalla soluzione concentrata del suo sale ammonico per azione dell'acido cloridrico; cristallizza bene dall'acqua e dall'alcool e può anche essere ottenuta come polvere bianca precipitando con etere la sua soluzione alcoolica.

Fonde a 205-206.

Con nitrato d'argento la sua soluzione acquosa precipita e il precipitato è abbastanza solubile in acqua calda da cui cristallizza in aghi. Ugualmente precipita con acetato neutro di piombo e il precipitato è pure solubile in acqua bollente e da questa per raffreddamento cristallizza. Con nitrato mercuroso dà un precipitato grigio leggermente solubile a caldo. Non precipita nè con cloruro di bario nè con cloruro mercur co.

Con cloruro ferrico dà una colorazione gialla che diviene più intensa con l'ebollizione. Con acetato di rame dà squamette cristalline verdi ricristallizzabili dall'acqua bollente.

Calcolato per $C^3H^3O^3N^3$	Trovato
N °/₀ 32,55	33,04
O » 27,7	27.86
H » 2,32	2,62

Dai dati analitici e dal modo di preparazione risulta evidente che la sostanza da me ottenuta per azione dell'ammoniaca sull'etere ossi-furazan-carbonico è l'amide ossi-furazan-carbonica. Ora confrontando le proprietà chimiche e fisiche di questo compo-

sto con quella dell'acido β-iso-fuiminurieo di Soholvien ottenuto dalia trasformazione dell'acido meta-fulminurico, esse sono risultate identiche, quindi all'acido iso-fulminurico spetta effettivamente la formoia di amide dell'acido ossi-furazan-carbonico.

Portici, Stazione chimico-agraria, agosto 1911.

Prodotti di condensazione deil'α-γ-dimetilchinolina con le aldeidi.

Nota di R. SPALLINO e A. CUCCHIARONI (1).

(Gunta il 29 gennaio 1912).

Argomento di molte ricerohe è stata la capacità ohe hanno le aldeidi di condensarsi coi composti piridinici contenenti un metile in posizione α, per dare composti di tipo aldolico prima e poi, in presenza di disidratanti, composti non saturi conosciuti col nome generale di stilbazoli.

Il Ladenburg (2) per il primo studiò questa reazione e facendo agire l'α-metilpiridina con acetaldeide ottenne il composto di condensazione aldolica $(C_5H_4N) . CH_2 . CHOH . CH_3$.

Einorn (3) col cloralio preparò il composto

$$(C_5H_4N) . CH_2 . CHOH . CCl_3$$

dal quale per eliminazione di acqua mediante un disidratante pervenne al composto $(C_5H_4N) . CH : CH . CCl_3$.

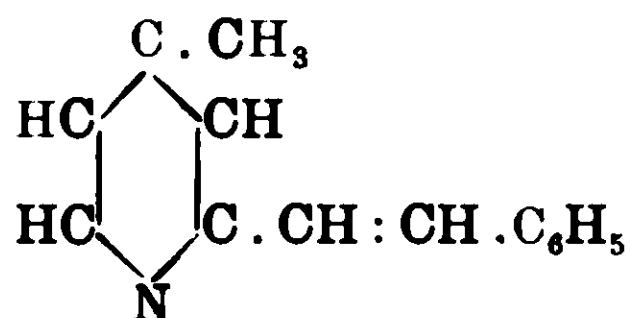
Baurath (4) in seguito impiegando come condensante il cloruro di zinco e scaldando a 220-225° per sei ore ottenne il composto di condensazione non saturo con aldeïde benzoica e Sohuftan (5) quello coll'aldeide nitrobenzoica.

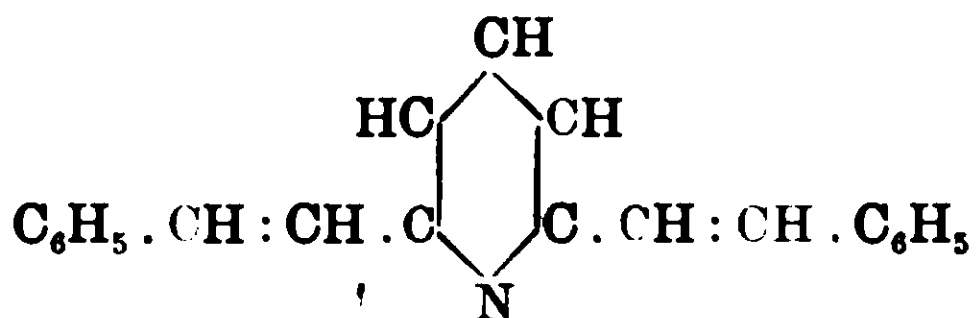
Buttar (6) condensò l'aldeide salicilica con l'α-metilpiridina a 140° senza alcun condensante ed ottenne il composto non saturo $(C_5H_4N) . CH : CH . C_6H_4 . OH$; Nencki (7) ebbe un prodotto analogo

(1) Rend. S. Ch. It. vol. II 1909
(2) Be. 22, 2588.
(3) Ann. 265, 210.
(4) Be. 20, 818 e 2719.
(5) Be. 28, 2716.
(6) Be. 28, 2687.
(7) Be. 29, 187.

non saturo coll'aldeide anisica scaldando a 100° in presenza di cloruro di zinco.

I gruppi metilici che nell'anello piridinico si trovano in posizione β e γ non reagiscono ed è interessante notare che Backer (1) facendo reagire con benzaldeide in eccesso l'α-γ-dimetilpiridina, per quanto scaldasse a 225° in presenza di cloruro di zinco ottenne sempre il composto

```
        C . CH3
    HC/   \CH
     |     |
    HC\   /C . CH : CH . C6H5
        N
```

mentre invece Schuster (2) adoperando l'α-α-dimetilpiridina aveva ottenuto il prodotto con i due metili condensati

```
                          CH
                      HC/   \CH
                       |     |
C6H5 . CH : CH . C\   /C . CH : CH . C6H5
                          N
```

Anche i derivati chinolinici aventi un gruppo metilico in posizione α all'azoto sono capaci di dare analoghi prodotti di condensazione e la reazione avviene con maggior facilità di quella delle α-piridine per le quali abbiamo visto esser necessario un riscaldamento più o meno forte e l'uso di un disidratante Miller e Spady (3) infatti, e quasi contemporaneamente Einorn (4), operando la condensazione dell'α-metilchinolina col cloralio, notarono che la reazione avveniva già a temperatura ordinaria: si formava un prodotto di condensazione aldolica che per riscaldamento eliminava acqua trasformandosi nel composto a doppio legame.

A noi sembrò interessante studiare le reazioni delle aldeidi coll'α-γ-dimetilchinolina per vedere se, data la maggior facilità di reagire dei composti chinolinici, fosse sempre il gruppo metilico in posizione α a condensarsi oppure anche l'altro in posizione γ.

(1) Be. 21, 3072.
(2) Be. 25, 2398.
(3) Be. 18, 3463 e Be. 19, 131.
(4) Be. 18, 3465.
Be. 19, 904.

Abbiamo eseguite esperienze col cloralio, aldeide benzoica, metanitrobenzoica, vaniglina ed abbiamo trovato che molto facilmente reagisce il metile in posizione α: quello in posizione γ rimane sempre inalterato pure impiegando un eccesso di aldeidi ed in presenza di cloruro di zinco. Abbiamo notato altresì che questo condensante in tali reazioni è addirittura dannoso, poichè oltre a produrre delle resinificazioni, forma combinazioni con i composti chinolinici, dalle quali questi non si possono isolare.

Nella nota presente descriviamo le reazioni eseguite con diverse aldeidi grasse ed aromatiche ed alcuni derivati dei prodotti di condensazione ottenuti.

PARTE SPERIMENTALE.

Condensazione dell'α-γ-dimetilchinolina col cloralio.

In un piccolo palloncino da 50 cc. furono mescolati in proporzione equimolecolare la chinolina ed il cloralio anidro, in piccolo eccesso, ottenuto da una recente distillazione del corrispondente idrato.

Mettendo insieme questi due prodotti si nota subito un lieve riscaldamento e la produzione di una massa bianca compatta opaca; per completare la reazione il palloncino fu tenuto per circa un'ora a bagno maria. Mano mano che la massa veniva riscaldata, diventava fluida, si svolgea dell'acqua ed infine si otteneva un prodotto di aspetto vetroso.

Una temperatura superiore a quella del bagno maria produce in questa reazione decomposizione completa. Il prodotto vetroso ridotto in polvere e lavato ripetutamente con acqua fu cristallizzato dall'alcool in presenza di carbone animale; è formato da scagliette quadrangolari leggere a splendore madreperlaceo, solubilissime in alcool, etere, benzolo, cloroformio, solfuro di carbonio, poco solubili in etere di petrolio e ligroina.

Fonde a 124°. analizzato dette i reguenti risultati:

Gr. 0,2211 fornirono gr. 0,4406 di CO_2 e gr. 0.0807 di H_2O

» 0,2272 » cc. 9,35 di N a 12° e 747,55 mm.

» 0,5393 » gr. 0.7998 di AgCl

Donde si ha:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{10}Cl_3$
C %	54,29	54,44
H %	4,13	3.58
N %	4,78	4.80
Cl %	37.07	37,17

Le determinazioni crioscopiche del prodotto in benzolo ci hanno dati numeri che si aggirano intorno a 284,66 molto vicino al peso molecolare calcolato 286,5.

Questi risultati corrispondono ad un prodotto della formola $C_{13}H_{10}NCl_3$; la condensazione tra α-γ-dimetilchinolina e cloralio avviene molecola a molecola

$C_9H_5.CH_3.N.CH_3 + OHC.CCl_3 \;=\; H_2O + (C_9H_5.CH_3.N)CH:CH.CCl_3$

e il doppio legame si lascia facilmente svelare con la soluzione rosea di permanganato.

Se si scioglie questo prodotto in solfuro di carbonio e vi si aggiunge bromo goccia a goccia finchè venga scolorato, si depositano dei cristalli bianchi solubili in alcool, dal quale ricristallizzano, dal p. f. 155°. Una determinazione di alogeni fatta col metodo di Carius ci ha fornito il seguente risultato:

Gr. 0,2394 di sostanza dettero gr. 0,4332 di AgCl + AgBr da cui si calcola una percentuale complessiva di alogeni pari al 59.40 % perfettamente corrispondente a quella di un composto

$$(C_9H_5.CH_3.N)CHBr.CHBr.CCl_3$$

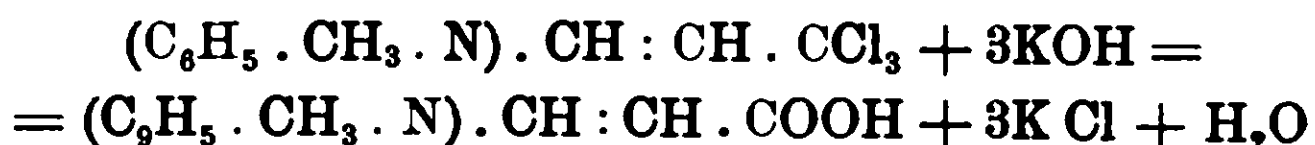
che senza dubbio si forma per addizione di bromo al posto del doppio legame.

Il composto col cloralio per la sua natura basica si combina agli acidi per dare dei sali, dei quali noi abbiamo preparato il cloridrato che cristallizza in masse raggiate e fonde a 152°. Gli alcali caustici lo saponificano facilmente dando luogo ad un acido γ-metil-chinolin-α-acrilico finora sconosciuto che passiamo a descrivere.

Gr. 14 del composto fondente a 124° vennero saponificati con cc. 50 di potassa metilica anidra al 30 % riscaldando a bagno-maria per più ore. A reazione finita la soluzione alcoolica fredda colorata in rosso intenso venne separata per filtrazione dal cloruro potassico formatosi ed evaporata a secco. Il residuo bruno sciolto in acqua fu con molta cura neutralizzato con acido cloridrico diluito, in seguito a che si separò una sostanza polverosa

bruna, ehe ripetutamente lavata con acqua, fu infine cristallizzata con alcool acquoso in presenza di carbone animale. Si presenta sotto forma di piccoli cristalli luoenti a splendore metallico che al calore incominciano a decomporsi a 190° fondendo poi verso 210° in un liquido oleoso bruno. Riducono facilmente la soluzione di permanganto ed assorbono bromo senza sviluppo di acido bromidrico.

La sua formula di costituzione si deduce facilmente dal modo di formazione:

$$(C_6H_5 . CH_3 . N) . CH : CH . CCl_3 + 3KOH =$$
$$= (C_9H_5 . CH_3 . N) . CH : CH . COOH + 3K\,Cl + H_2O$$

e dalla seguente analisi:

gr. 0,2091 di sostanza fornirono gr. 0.5678 di CO_2 e gr. 0,094 di H_2O
» 0,1975 » » oc. 11,5 di N a 17°,5 e 758,15 mm.

Percentuale trovata		Calcolata
C	74,06	74,17
H	5,32	5,17
N	6,48	6,57

Esso come si vede dalla formola è acido e base nel tempo istesso, per cui occorre andare assai cauti nella esatta neutralizzione al momento di separarlo, potendosi naturalmente per un lieve eccesso di acido cloridrico formare il cloridrato molto solubile

Prodotto di condensazione aldolica.

Il composto fondente a 124° dianzi descritto contenente il doppio legame è il termine ultimo della reazione tra α-γ-dimetilchinolina e cloralio. Infatti facendo tesoro dell'andamento della reazione, arrestando questa al punto in cui mescolando queste due sostanze si nota un certo riscaldamento e la formazione della massa bianca opaca, si riesce a separare un'altra sostanza solubilissima in alcool dal quale si ha cristallizzata in aghi prismatici bianchi fondenti nettamente a 67°.

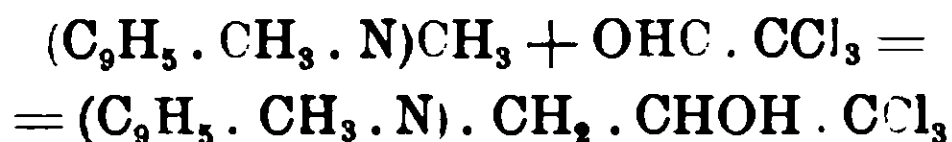
Essa non riduce il permanganato, non assorbe il bromo, non contiene dunque alcun doppio legame ed analizzata:

gr. 0,2109 fornirono gr. 0,3945 di CO_2 e gr. 0,0998 di H_2O
» 0,2287 » cc. 11,25 di N a 15° e 761,5 mm.
» 0,2430 » gra. 0,3788 di Cg Cl.

per cui si ha:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{12}ON^3$
C %	51,14	51,23
H %	4,31	3,95
N %	4,52	4,59
Cl %	34,36	34,91

Questi risultati si accordano per un prodotto di condensazione aldolica secondo l'equazione:

$$(C_9H_5 . CH_3 . N)CH_3 + OHC . CCl_3 =$$
$$= (C_9H_5 . CH_3 . N) . CH_2 . CHOH . CCl_3$$

e quindi riassumendo: nella reazione tra α-γ-dimetilchinolina e cloralio formasi prima il prodotto di condensazione aldolica bianco fondente a 67° il quale poi per semplice riscaldamento elimina acqua e si trasforma nel prodotto non saturo costituito da scaglie madreperlacee fondenti a 124°.

Condensazione colla benzaldeide.

La reazione della chinolina con questa aldeide fu fatta in modo abbastanza semplice: mescolando quantità equimolecolari di sostanze tenute in istufa a 100° per circa un'ora. Il prodotto solido ottenuto lavato con acqua ed asciugato venne cristallizzato da un miscuglio di ligroina e benzolo.

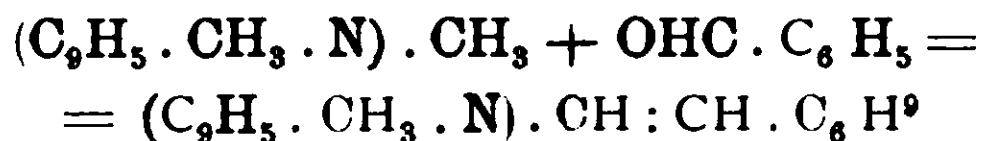
Esso si presenta in aghi spessi color giallo cedrino fusibili a 122-123°, molto solubili in alcool, cloroformio, benzolo, solfuro di carbonio.

Analisi:

gr. 0,2201 fornirono gr. 0,7093 di CO^2 e gr. 0,1309 di H^2O
» 0,2345 » cc. 12,30 di N a 19 e 761 mm.

	Trovato	Calcolato
C %	87,84	87,86
H %	6,07	6,28
N %	5,70	5,85

Da questi risultati e dalle determinazioni crioscopiche in benzolo che dettero un peso molecolare medio di 236 (poco discosto dal calcolato 239) riesce evidente la costituzione del prodotto di condensazione formatosi secondo la seguente equazione:

$$(C_9H_5 . CH_3 . N) . CH_3 + OHC . C_6 H_5 =$$
$$= (C_9H_5 . CH_3 . N) . CH : CH . C_6 H^9$$

Il suo cloridrato è solubile in alcool e fonde a 259° con decomposizione.

Il doppio legame ci fu svelato tanto dallo scoloramento della soluzione rosea di permanganato quanto dalla formazione del composto bromurato ottenuto al solito per azione di bromo su una soluzione del prodotto sciolto in solfuro di carbonio.

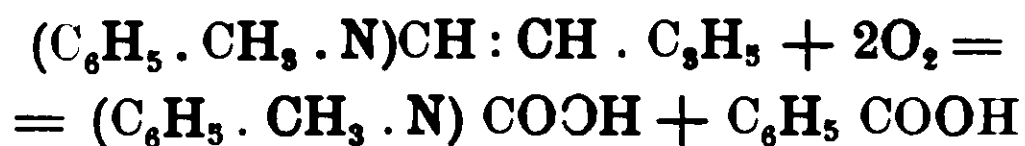
Questo prodotto bromurato è costituito da piccoli cristalli bianchi che riscaldati assumono una colorazione gialla sempre più intensa finchè fondono a 162/ in un liquido bruno. Che esso sia il composto con due atomi di bromo attaccati al posto del doppio legame ci fu confermato dalla seguente analisi:

gr. 0,2010 di sostanza fornirono gr. 0,1883 di AgBr, per cui si trova 39,89 di bromo per cento rispetto a 40,01 calcolato.

Ossidazione del prodotto di condensazione della α-γ-dimetilchinolina con la benzaldeide. Questo prodotto di condensazione fondente a 122° ci è stato utile per poter dimostrare nettamente la costituzione di tali composti, aventi cioè la catena laterale unita per mezzo di un doppio legame al nucleo chinolinico in proporzione a.

A tal'uopo questo prodotto sciolto in acido solforico diluito venne ossidato con permanganato in soluzione del 2 %. La rea- fu agevolata con debole riscaldamento e l'ossido di manganese separatosi insieme a dei cristallini bianchi furono filtrati e seccati Questi cristallini sciolti in alcool e ricristallizzati furono riconosciuti per acido benzoico puro p. f. 121°; il filtrato venne prima estratto con etere che portò via altro acido benzoico, il residuo neutralizzato cautamente con soluzione di potassa lasciò separare una sostanza bianca che fu raccolta, lavata bene con acqua e seccata. Cristallizzata da acqua ed alcool venne identificata per il noto acido γ metil-α-chinolincarbonico dal p. f. 183°.

Dunque per effetto dell'ossidazione si sono avuti acido benzoico ed acido γ-metil-α-chinolincarbonico giusto l'equazione:

$$(C_6H_5 . CH_3 . N)CH : CH . C_6H_5 + 2O_2 =$$
$$= (C_6H_5 . CH_3 . N) COOH + C_6H_5 COOH$$

rimanendo così provata all'evidenza sia dalla sintesi sia dai prodotti di decomposizione, la struttura del composto in esame e conseguentemente degli altri analoghi.

Condensazioni con aldeidi orto e metanitro benzoica e metilprotocatechica.

Quantità equimolecolari di aldeidi e di α-γ-dimetilchinolina furono scaldate per due ore in istufa a 110-115° finchè il liquido prese una colorazione bruna e per raffreddamento si rapprese in una massa solida.

Cristallizzati da alcool caldo, nel quale tutti questi prodotti son solubili si presentano:

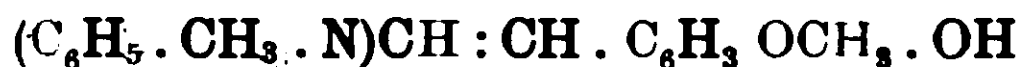
Composto con aldeide ortonitrobenzoica

$$(C_6H_5 . CH_3 . N) CH : CH . C_6H_4 . NO_2$$

debolmente giallo p. f. 140-141°; il suo cloridrato cristallizzato in aghi si decompone a 200°: il composto bromurato è incoloro e fonde a 505° con decomposizione.

Composto con aldeide metanitrobenzoica isomero al precedente di color giallo, fonde a 184°; il cloridrato ed il composto con bromo si decompongono per riscaldamento.

Composto con la vanillina:

$$(C_6H_5 . CH_3 . N)CH : CH . C_6H_3 OCH_3 . OH$$

formato da scagliette color giallo oro dal p. f. 217°; il cloridrato in aghi gialli si decompongono a 256°.

Tutti questi prodotti vennero analizzati ed i risultati ne confermarono la formola, per cui da questo studio noi possiamo affermare che l'α-γ-dimetilchinolina, al pari di tutti i composti piridinici con un metile in posizione orto rispetto all'azoto, si condensa facilmente con le aldeidi grasse ed aromatiche e che questo metile α soltanto è capace di condensarsi.

Variando infatti la quantità di aldeide che si mette a reagire il prodotto ottenuto è sempre lo stesso rimanendo inalterata l'aldeide in eccesso.

Il parallelo delle proprietà fisiche tra questi prodotti da noi

preparati e quelli conosciuti dell' α-metilpiridina e delle lutidine, si mantiene in maniera evidente; difatti si presentano egualmente cristallini di color giallo che permane nei cloridrati. Egualmente bianchi sono i bromoderivati che analogamente ai cloridrati fondono male o si decompongono prima di fondere.

Roma, Istituto chimico della R. Università.

Sul passaggio del nitrogruppo da un atomo di carbonio alifatico al nucleo benzolico.

Nota di G. PONZIO.

(Giunta il 2 febbraio 1912).

Mi sono già occupato in alcune Note precedenti [1] di una trasposizione intramolecolare per la quale il nitrogruppo legato ad un atomo di carbonio alifatico passa spontaneamente al nucleo benzolico. Questa reazione, che dà origine di preferenza a derivati *para*, fu da me finora studiata in due soli casi, cioè quando l'aggruppamento $>CHNO_2$ è unito ad un gruppo fenile ed a un nitrogruppo (fenildinitrometano $\left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ NO_2 \end{matrix}\right>CHNO_2,\Big)$, e quando è unito ad un gruppo fenile ed a un gruppo cianogeno (fenilciannitrometano $\left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix}\right>CHNO_2\Big)$.

Dal sale potassico del fenildinitrometano (forma nitronica) e cloruro di fenildiazonio ottenni il p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide

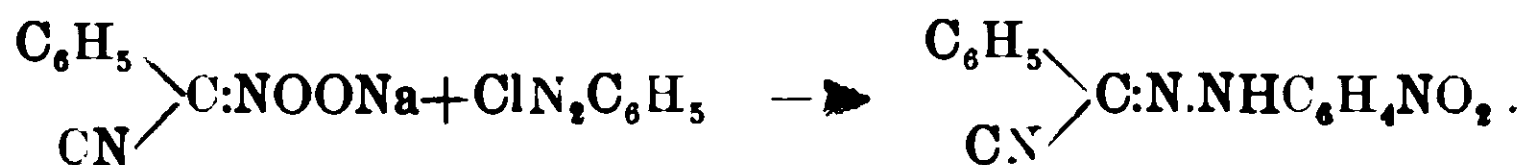
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ NO_2 \end{matrix}\Big>C:NOOK + ClN_2C_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ NO_2 \end{matrix}\Big>C:N.NHC_6H_4NO_2$$

passando pel composto intermedio $\begin{matrix} C_6H_5 \\ NO_2 \end{matrix}\Big>C\Big<\begin{matrix} NO_2 \\ N^2C_6H_5 \end{matrix}$ che potei anche isolare.

Dal sale sodico del fenilciannitrometano (forma nitronica) e

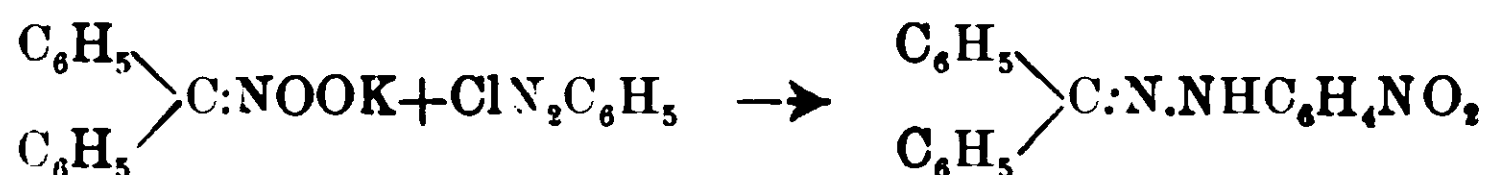
[1] Gazz. chim. ital., *39*, II, 535 e 546 (1909).

cloruro di fenildiazonio ottenni il p-nitrofenilidrazone della fenil-cianformaldeide

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix} \!\!>\! C{:}NOONa + ClN_2C_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix} \!\!>\! C{:}N.NHC_6H_4NO_2 .$$

Riferisco ora le esperienze che ho fatto con un composto nel quale l'aggruppamento $>CHNO_2$ è unito con due radicali fenile, cioè col difenilnitrometano $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! CHNO_2$.

Ho scelto quest'ultimo non soltanto per assicurarmi (come mi riservo di fare ancora in altri lavori) se la reazione si poteva estendere a tutti i composti $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \!\!>\! CHNO_2$ nei quali R e R_1 sono due radicali negativi, ma anche per dare una dimostrazione diretta dell'esattezza della interpretazione da me proposta fin dall'inizio di queste ricerche.

Infatti, se realmente il nitrogruppo passa dall'atomo di carbonio alifatico al nucleo benzolico, nel quale va ad occupare la posizione *para*, trattando il sale potassico del difenilnitrometano (forma nitronica) con cloruro di fenildiazonio, dovevo ottenere il p-nitrofenilidrazone del benzofenone, già conosciuto:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! C{:}NOOK + ClN_2C_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! C{:}N.NHC_6H_4NO_2$$

Ed è quello che appunto si verifica sperimentalmente Facendo gocciolare la soluzione acquosa diluita del sale potassico del difenilnitrometano (preparato secondo le indicazioni di Konowalow [1]), cioè per nitrazione del difenilmetano con acido nitrico d = 1,075, a 100-105°) in una soluzione diluita e ben raffreddata di cloruro di fenildiazonio (quantità equimolecolare), in presenza di un eccesso di acetato sodico, si separa subito una sostanza amorfa gialla, che. per analogia coi casi precedentemente citati si deve considerare come l' azocompsto $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! C \!\! < \!\! \begin{matrix} NO_2 \\ N_2C_6H_5 \end{matrix}$. Questo però è instabile e lasciate a sè subisce facilmente una trasposizione intramolecolare nel *p*–

(1) Beilstein — Handbuch Spl., I, 110.

nitrofenilidrazone del benzofenone $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!>\!C{:}N.NHC_6H_4NO_2$ il quale, cristallizzato dal benzol più ligroina, si fonde a 154-155° ed è identico in tutte le sue proprietà col prodotto già ottenuto da Hyde [1] per azione della p–nitrofenilidrazina sul benzofenone.

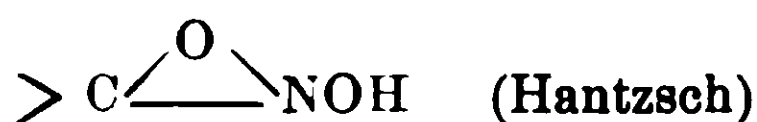
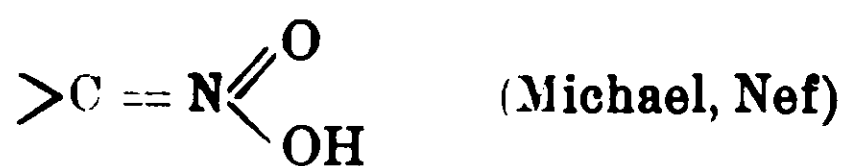
Gr. 0,1092 di sostanza fornirono cc. 12,8 di azoto $H_0 = 732{,}196$, $t = 11°$) ossia gr. 0.014763. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{15}N_3O_2$: azoto 13.25;

Trovato : azoto 13,52.

Quanto ho detto finora lascia naturalmente impregiudicata la questione della struttura da attribuirsi agli aci–nitroidrocarburi, pei quali furon proposte le formole

$$>C=N\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} \qquad \text{(Michael, Nef)}$$

$$>C\overset{O}{\triangle}NOH \qquad \text{(Hantzsch)}$$

nè io mi sarei indotto a tornare su questo argomento se in un recente lavoro Steinkopf e Iürgens [2] non esponessero molte e valide ragioni che farebbero preferire la seconda. Però la trasposizione intramolecolare da me trovata si spiega meglio ammettendo la prima formola nella quale non esiste il nucleo triatomico $C\overset{O}{\triangle}N$.

Voglio infine far notare come la tendenza che ha il nitrogruppo di passare dal complesso $>CHNO_2$ al nucleo benzolico si manifesti pure nell'aggruppamento $-NHNO_2$. Infatti è nota già da molto tempo la trasposizione intramolecolare che subisce la nitranilide $C_6H_5.NHNO_2$ (acido diazobenzolico $C_6H_5.N{:}NOOH$) la quale dà facilmente p-nitranilina $C_6H_4\begin{matrix}\nearrow NH_2 & (1) \\ \searrow NO_2 & (4)\end{matrix}$. Anche in questo caso, come in quelli da me finora studiati, il nitrogruppo va a sostituire un atomo di idrogeno del nucleo benzolico, di preferenza in posizione para.

Sassari — Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica della R. Università — Gennaio 1911.

[1] Berichte, *32*, 1814 (1899).

[2] Journ. f. Prakt. Chemie, *84*, 686 (1911).

Ricerche sugli idrazoni [1].

Nota di R. CIUSA e L. VECCHIOTTI.

(Giunta il 20 febbraio 1912).

In una Nota precedente uno di noi (Ciusa) ha mostrato come il metilfenilidrazone della m-nitro-, e p-nitrobenzaldeide sieno capaci di esistere ciascuno in due modificazioni oromoisomere [2]. Tale proprietà non è speciale per questi idrazoni, ma come sarà più ampiamente detto in una prossima Nota, tutti gii idrazoni delle aldeide aromatiche nitrate possono esistere in due o tre modificazioni oromoisomere: alcune di queste modifioazioni assai spesso mancano, sicchè la maggior parte dei fenilidrazoni delle aldeide nitrato su accennate si conoscono in una sola forma.

Per aver maggiori dati sull'argomento abbiamo voluto vedere se la proprietà di fornire dei cromoisomeri persiste quando negli aldeidofenilidrazoni il gruppo nitrico entra nel resto fenilidrazinico. I nitrofenilidrazoni studiati furono, perchè più accessibili, i p-nitrofenilidrazoni.

Nella letteratura sono descritti il p-nitrofenilidrazone del glucosio e del mannosio come capaci di esistere ciascuno in due modificazioni (dello stesso colore) [3]. Noi però, almeno per ora, non abbiamo creduto occuparci di questi idrazoni, perchè la causa della loro isomeria, assai verosimilmente, è di un ordine completamente differente da quella dei p-nitrofenilidrazoni che formano oggetto della presente Nota.

Inoltre E. Bamberger descrive tutta un seriea di nitrofenilidrazoni capaci di esistere in due modificazioni cromoisomere. Tali idrazoni si ottengono per azione dell'o-, m- e p-nitrodiazobenzolo sull'etere benzoilacetico, e sono da considerarsi come i nitrofenilidrazoni dell'aldeide benzoilformica:

$$C_6H_5COCH : NNHC_6H_4NO_2 .$$

Secondo Bamberger l'isomeria è dovuta al doppio legame carbonio-azoto [4].

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Bologna.

(2) R. Ciusa e M. Padoa. Rendiconti Acc. Lincei vol. XVIII, 2°, pag. 621.

(3) W. A. van Ekenstein e I. I. Blanksma, Ree. trav., *22*, 434.

(4) E. Bamberger e O. Schmidt, Berichte, *34*, 2001.

È pure da ricordare che il p-nitrofenilidrazone della m-nitroanisaldeide quando è perfettameute secco è giallo: diventa invece rosso appena tolto dall'essiccatore ([1]).

I p-nitrofenilidrazoni studiati da noi furono quelli delle aldeidi benzoica o-, m-, p-nitrobenzoica e anisica. Tutti, ad eccezione del p-nitrofenilidrazone dell'aldeide anisica, furono ottenuti in due modificazioni, quello dell'aldeide benzoica in tre modificazioni.

Il p-nitrofenidrazone della benzaldeide fu preparato da Ellis Hyde ([2]) e descritto come formato da cristalli rossi fondenti a 190° (il punto di fusione dato è 90°, evidentemente per un errore di stampa). Più tardi Biltz lo descrive come formato da scagliette brune fondenti a 192°-193° ([3]).

Il p-nitrofenilidrazone della benzaldeide si ottiene infatti sotto forma di aghi appiattiti giallo-bruni: se però il prodotto grezzo così ottenuto si cristallizza dall'alcool bollendolo con carbone animale fino a punto di fusione costante, si ottiene sotto forma di aghetti aranciati fondenti a 195°-196° ([4]).

Gr. 0,1914 diedero g. 0,4528 di CO_2 e gr. 0.0776 di H_2O.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ Calcolato C : 64,72 ; H 4,56. Trovato C : 64,52 :H : 4,50.

Se questo idrazone sciolto in alcool vien precipitato a *caldo* con acqua si trasforma nella modificazione *gialla*. Questa modificazione fonde a 195° e si presenta sotto forma di squamette gialle splendenti.

Gr. 0,1976 diedero gr. 0,4672 di CO_2 e gr. 0,0842 di H_2O.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ Calcolato C: 64,72; H: 4,56. Trovato C: 64.48: H : 4.73.

([1]) R. Ciusa, Gazzetta chimica, *37*, 2.

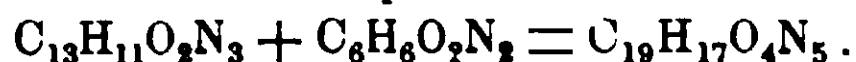
([2]) Berichte, *32*, 1813.

([3]) Ann. *324*, 321; vedi anche Rec. trav., *24*, 33.

([4]) Avendo adoperato per la preparazione del p-nitrofenilidrazone in questione un campione di p-nitrofenilidrazina conservata in vaso non chiuso alla lampada da oltre due anni, abbiamo ottenuto una sostanza giallo arancio fondente a 167° e che all'analisi dà dei numeri corrispondenti a quelli richiesti dalla formula $C_{19}H_{17}O_4N_5$:

$C_{19}H_{17}O_4N_5$ Calcolato	C : 60,15		H : 4,48	N 18,48
Trovato	C : 60,00	59,90	H : 4.51 4,72	N 18,82

Tale sostanza $C_{19}H_{17}O_4N_5$ non è altro che il prodotto di addizione del p-nitrofenilidrazone della benzaldeide colla p-nitroanilina contenuta come impurezza nella p-nitrofenilidrazina adoperata:

$$C_{13}H_{11}O_2N_3 + C_6H_6O_2N_2 = C_{19}H_{17}O_4N_5 .$$

Se la precipitazione della soluzione alcoolica della forma aranciata si fa a *freddo* si ottiene la forma *rossa:* anzi se non si raffredda troppo fortemente si può osservare benissimo che il precipitato è, appena formatosi giallo, e diventa rosso nello spazio di due minuti. Questa modificazione si presenta sotto forma di aghetti o scagliette rosse: scaldata nel tubicino a 140° diventa gialla e fonde a 194°.

Gr. 0,1766 diedero gr. 0,4200 di CO_2 e gr. 0,0762 di H_2O.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ Calcolato C: 64,72; H: 4,56 Trovato C: 64.86 H: 4.79.

Per cristallizzazione dai diversi solventi della forma rossa o della gialla si ottiene sempre la forma aranciata. La rossa si trasforma però appena viene a contatto del solvente a caldo prima nella modificazione gialla; questa poi si scioglie e cristallizza nella forma arancio. Se la forma rossa si lascia a contatto dei diversi solventi alla temperatura ordinaria, si trasforma a poco a poco nella gialla. La modificazione rossa si trasforma pure nella gialla se si riscalda all'ebullizione il liquido acquoso-alcoolico da cui si ottiene, ed in cui per riscaldamento non si scioglie. La forma rossa sciolta rapidamente nei solventi, p. es. in alcool impartisce a questo una colorazione gialla più oscura di quella che si ottiene sciogliendo una eguale quantità della modificazione gialla: da una tale soluzione si separa la forma aranciata, ma alquanto più oscura e tendente al rosso di quella che si ottiene purificando l'idrazone grezzo con carbone animale.

In alcool metilico si può osservare che la soluzione a caldo di una qualunque delle modificazioni è molto più intensamente colorata che non a freddo: comunque si operi. l'idrazone cristallizza sotto forma di aghetti aranciati.

Dalla formamide cristallizza esclusivamente la forma rossa.

La modificazione gialla si può trasformare nella rossa precipitandone la soluzione alcoolica con acqua a freddo, oppure cristallizzandola dalla formamide: *si può quindi trasformare una modificazione nell'altra a piacere.*

Il p-nitrofenilidrazone della benzaldeide esiste quindi in due modificazioni cromoisomere, una gialla ed una rossa: esiste poi una (o più?) modificazione intermedia arancio, miscuglio, o combinazione delle due forme o soluzione solida.

Ellis Hyde ha ottenuto questo idrazone nella modificazione rossa assai probabilmente precipitandolo a freddo dalla soluzione alcoolica; oppure preparandolo aggiungendo a freddo la soluzione della p-nitrofenilidrazina in acido acetico al 50 % alla soluzione dell'aldeide parimenti in acido acetico al 50 %, nelle quali condizioni si forma immediatamente la modificazione gialla che passa quasi subito alla rossa.

Data la facilità colla quale una modificazione si trasforma nell'altra non abbiamo creduto fare alcuna determinazione della grandezza molecolare.

Il p-*nitrofenilidrazone* dell'*o-nitrobenzaldeide* è stato già descritto precedentemenie come formato da prismi rossi fondenti a 263° [1].

Noi l'abbiamo ottenuto ricristallizzandolo dall' acido acetico glaciale sotto forma di aghi rosso-arancio.

Gr. 0,1810 diedero gr. 0,3582 di CO_2 e gr. 0,0594 di H_2O.

$C_{13}H_{10}O_4N_4$ Calcolato C: 54.54; H: 3,49. Trovato C: 54,09; H: 3,64.

Questo nitroidrazone riscaldato nel tubicino diventa nettamente rosso a 190° e fonde a 250-251°.

Questa forma sciolta in alcool e precipitata a caldo o a freddo con acqua si trasforma nella modificazione giallo-arancio.

Gr. 0.1686 diedero gr. 0,3368 di CO_2 e gr. 0,0566 di H_2O.

$C_{13}H_{10}O_4N_4$ Calcolato C: 54,54; H: 3,49. Trovato C: 54.48; H: 3,73.

Fonde alla stessa temperatura 250-251°.

Questa modificazione gialla per cristallizzazione dall'acido acetico si trasforma nella precedente. Per cristallizzazione della modificazione rosso-arancio dall'alcool si ottiene la modificazione giallo-arancio.

Il p-nitrofenilidrazone della m-nitrobenzaldeide, già descritto da Hellis Hyde (l. c.), cristallizza dall'acido acetico sotto forma di cristalli rosso-aranciato fondenti a 250-251°.

Gr. 0,1502 diedero gr. 0,3000 di CO_2 e gr. 0.0510 di H_2O.

$C_{13}H_{10}O_4N_4$ Calcolato C: 54,54; H: 3,49. Trovato C: 54,46; H: 3,77.

[1] Ann. chim. Phys. (8) *6*, 408.

Sciolto in alcool e precipitato con acqua si trasforma nella modificazione gialla che fonde a 248°.

Gr. 0,1520 diedero gr. 0,3031 di CO_2 e gr. 0.0512 di H_2O.

$C_{13}H_{10}O_4N_4$ Calcolato C: 54,54; H: 3,49. Trovato C: 54,38; H: 3,74.

Questa forma per cristallizzazione dall'acido acetico glaciale si trasforma nella forma rosso-aranciata; riscaldata nel tubicino a 130° acquista una colorazione sempre più intensa: giallo-aranciata ⟶ rosso-aranciato ⟶ rossa. Per raffreddamento si ha la colorazione primitiva. Evidentemente qui si ha a che fare con un caso di *termocromia* (1), che noi abbiamo osservato anche negli altri idrazoni, ma non così marcatamente come in questo caso.

Il p-*nitrofenilidrazone* delia p-*nitrobenzaldeide* fu descritto come formato da aghi appiattiti rosso-violetti lucenti (Ellis Hyde. l. c.): noi l'abbiamo ottenuto, cristallizzandolo dall'acido acetico glaciale sotto forma di scaglie rosso-mattone. fondenti a 247°.

Gr. 0,1718 diedero gr. 0,3412 di CO_2 e gr. 0,0582 di H_2O.

$C_{13}H_{10}O_4N_4$ Calcolato C: 54,54; H: 3,49. Trovato C: 54,16, H: 3,79.

Anche questo idrazone per riscaldamento acquista una colorazione più intensa.

Precipitando la soluzione alcoolica con acqua, oppure per cristallizzazione dall'alcool si ottiene la forma giallo-aranciata che fonde a 245° e durante il riscaldamento non cambia colore.

Gr. 0,1502 diedero gr. 0,3002 di CO_2 e gr. 0,0495 di H_2O.

$C_{13}H_{10}O_4N_4$ Calcolato C: 54,54; H: 3,49. Trovato C: 54,50; H: 3,66.

Per cristallizzazione di questa forma dall'acido acetico glaciale si ha la modificazione rosso-mattone.

Il p-*nitrofenilidrazone dell'aldeide anisica* si ottiene sotto forma di aghetti rosso-violetti fondenti e 160°.

Gr. 0,1964 diedero gr. 0,4444 di CO_2 e gr. 0,0870 di H_2O.

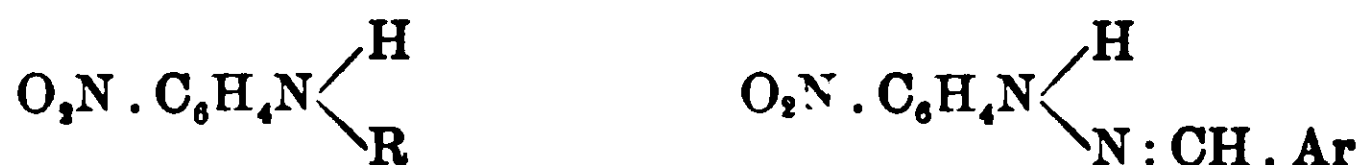
$C_{14}H_{13}O_3N_3$ Calcolato C: 61,99; H: 4,79. Trovato C: 61,71; H: 4,92.

Non siamo riusciti ad ottenerlo in un' altra modificazione. Sciogliendo l'idrazone in alcool, e per aggiunta di acqua sia a

(1) Ann d. ch., *380*, 17.

caldo che a freddo si riottiene sempre la forma rossa. La soluzione in acetone è gialla: per aggiunta d'acqua si ha un precipitato giallo che diventa immediatamente (in un minuto circa) rosso.

Una classe di sostanze che manifestano il fenomeno della *cromoisomeria,* e colle quali i p-nitrofenilidrazoni sono assai simili, è rappresentata dalle mononitroaniline studiate recentemente sotto questo punto di vista da A. Hantzsch (¹).

$$O_2N \,.\, C_6H_4N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown R \end{matrix} \qquad\qquad O_2N \,.\, C_6H_4N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown N:CH \,.\, Ar \end{matrix}$$

Per i p-nitroidrazoni in questione si potrebbero fare quindi delle considerazioni analoghe a quelle, colle quali A. Hantzsch ha così genialmente chiarito la causa della cromoisomeria delle nitroaniline. Però nei p-fenilidrazoni, oltre che nel differente modo col quale vengono saturate le valenze secondarie del gruppo nitrico, la causa della cromoisomeria potrebbe essere ricercata anche nella possibilità di esistere in una forma chinoide (²).

$$NO_2 \,.\, C_6H_4NH \,.\, N:CH \,.\, Ar \rightleftarrows HO_2N:C_6H_4:N \,.\, N:CH \,.\, Ar$$

Bisognerà perciò prendere in esame i nitrofenilmetilidrazoni:

$$\begin{matrix} O_2N \,.\, C_6H_4N \,.\, N:CHR \\ | \qquad\quad \\ CH_3 \qquad\quad \end{matrix}$$

nei quali il passaggio dalla forma benzoide alla chinoide è escluso.

Lo studio di queste sostanze formerà oggetto di ulteriori ricerche.

Bologna, Istituto di Chimica generale dell'Università.

(¹) A. Hantzsch, Berichte, *43*, 1662.

(²) Vedi a questo proposito le ricerche di Baly J. Chem. Soc., *89*, 982.

Gli ipoioditi nella formazione del iodoformio.

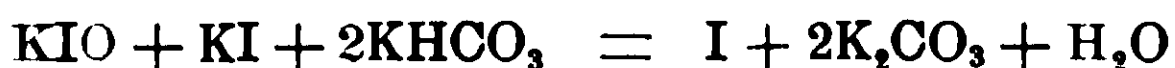
Nota di A. PIERONI.

È generalmente ammesso che gli ipoioditi agendo sull'acetone o sui composti contenenti il gruppo $CH_3CO.C-$ o $CH_3CH(OH).C-$ diano luogo alla formazione del iodoformio.

Mi è sembrato interessante dimostrare questa supposizione, fondata sull'analogia esistente tra la corrispondente reazione fra l'acetone e gli ipocloriti che conduce alla produzione del cloroformio.

Se realmente il iodoformio che si forma mettendo a reagire determinate quantità di una base sufficientemente energica, p. es. idrato sodico, di iodo e di acetone dipende dalla quantità di ipoiodito presente, le diverse quantità di iodoformio che si possono ottenere saranno ripettivamente proporzionali alle quantità di ipoiodito che si deve generare tra la base e lo iodo. È stato dimostrato da Alfred Schwicker [1] che la reazione secondo la quale gli ipoioditi si trasformano è di terzo ordine in soluzione alcalina.

L'autore citato determinò la quantità di ipoiodito formantesi nella reazione tra la base e una soluzione di iodio in ioduro di potassio liberando lo iodo dell'ipoiodito con bicarbonato potassico secondo la reazione seguente:

$$KIO + KI + 2KHCO_3 = I + 2K_2CO_3 + H_2O$$

e titolando poi lo iodo libero al solito modo con tiosolfato e salda d'amido.

Io dosai invece l'ipoiodito che si forma nella stessa reazione desumendolo dalla quantità di iodoformio che esso produce reagendo con acetone.

Tanto coll'uno che coll'altro metodo, se vera la supposizione premessa, si dovrebbero trovare risultati se non identici, molto vicini; e ciò avviene diffatti poichè anche dosando l'ipoiodito con acetone in soluzione alcalina, si deduce che la trasformazione dell'ipoiodito è una reazione di secondo ordine per cui rimarrebbe dimostrato che la formazione del iodoformio si ha veramente per azione dell'ipoiodito sull'acetone.

[1] Z. Phys Ch. 16 (303-314).

PARTE SPERIMENTALE.

Le esperienze furono eseguite ad una temperatura costante di 14°. In un pallone tarato di 1000 cc. si versarono 900 cc. di una soluzione di iodo in ioduro di potassio contenente sciolti gr. 0,01326 di iodio per co. A questi si aggiunsero cc. 100 di una soluzione di idrato sodico contenente gr. 0,0982 di NaOH per cc.

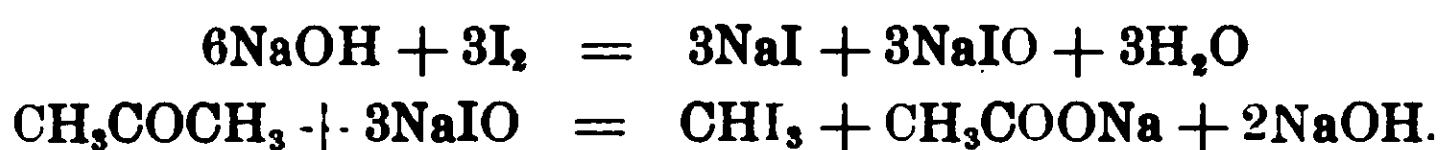
Nei diversi intervalli di tempo segnati nella tabella qui sotto vennero prelevati 100 cc. della miscela e versati in diversi palloncini tarati da 150 cc. contenenti ciascuno cc. 2 di acetone: istantaneamente si formò iodoformio. Il iodoformio venne poi dosato nel seguente modo. Il liquido da cui si ora depositato il iodoformio si portò a 150 cc. Con etere previamente trattato con idrato sodico si agitò poi energicamente al fine di favorire la soluzione del iodoformio in etere: della soluzione eterea si tolsero 24 cc. che vennero poi trattati con potassa alcoolica e scaldati a debole calore a b. m. fino ad evaporazione completa dell'etere; poi per circa 10 minuti all'ebollizione. L'alcool in eccesso fu distillato e sul residuo acidificato con acido nitrico si operò la determinazione del ioduro potassico formato col metodo del Volhard. Si ettennero così i valori qui sotto riportati che sostituiti nella formula

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a - x)}$$

diedero per K i valori segnati nell'ultima colonna:

tempo in $^1/_{300}$ di minuto	Numero dei cc. di $AgNO_3$ $N/_{10}$ corrisponden. al CHI_3 formatosi	CHI_3 formato	NaIO in Mol	X	K
0	43,8	0,57378	0,0438 (a	—	
12	32	0.4192	0,0032 $(a-x_I)$	0.00118	5.405
420	4	0.05253	0.0004 $(a-x_{II})$	0,00398	5,405
972	2	0,0266	0,0002 $(a-x_{III})$	0,00418	4.91
1755	0,9	0.00591	[illegible]09 $(a-x_{IV})$	0,00429	6,25
					5,51 (valore medio)

Questi valori sono le medie di una serie di esperienze e sono dello stesso ordine di grandezza di quelli ottenuti. col metodo già citato, dallo Schwicker. Il valore di A fu ottenuto operando nelle stesse condizioni, cioè alla stessa temperatura e colle stesse soluzioni, ma aggiungendo la soluzione di iodo solo dopo che alla soluzione di idrato sodico era stato aggiunto l'acetone; allora il iodoformio si produce istantaneamente e come si può dedurre dai valori riportati la quantità di iodo che viene utilizzata nella formazione del iodoformio è del 93,42 °/₀ di quella calcolata secondo le seguenti equazioni:

$$6NaOH + 3I_2 = 3NaI + 3NaIO + 3H_2O$$
$$CH_3COCH_3 + 3NaIO = CHI_3 + CH_3COONa + 2NaOH.$$

Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università Bologna, marzo 1912.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39.

FIG. 1 × 62

FIG. 2 × 62.

FIG. 3 × 62

FIG. 4 × 125

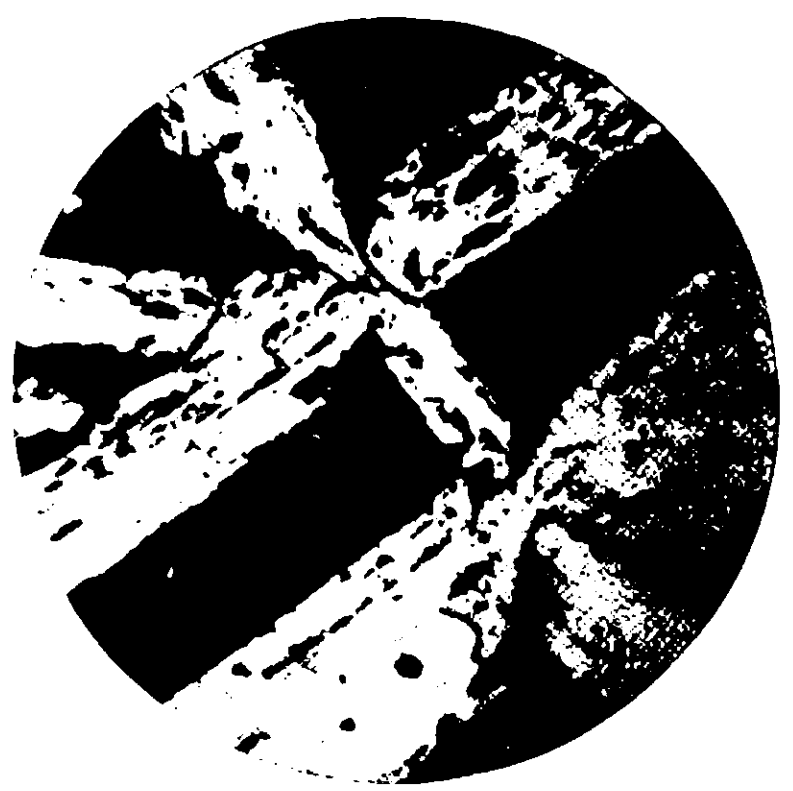



FIG. 5 × 125

FIG. 6 × 125

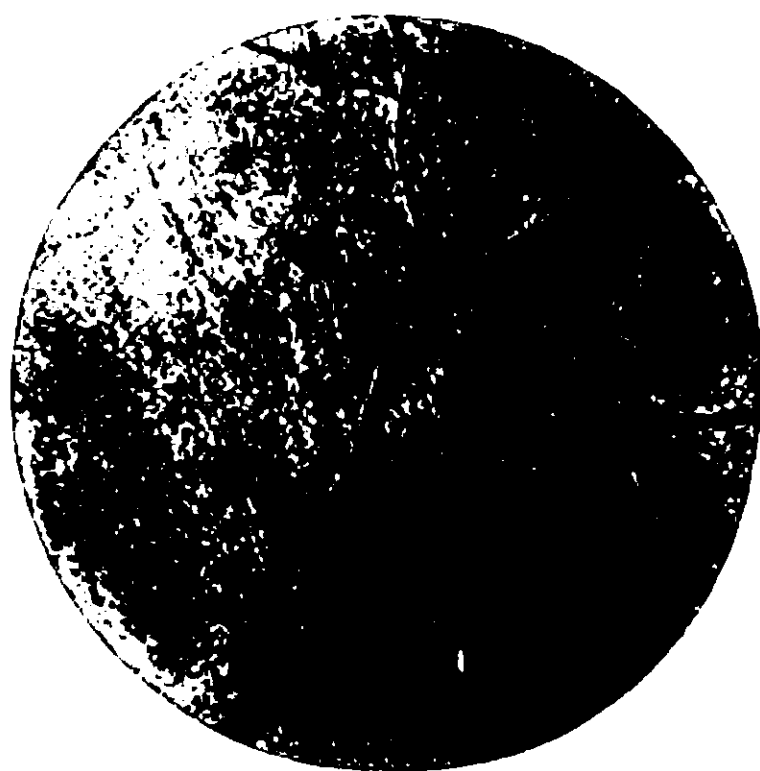



FIG. 7 × 125

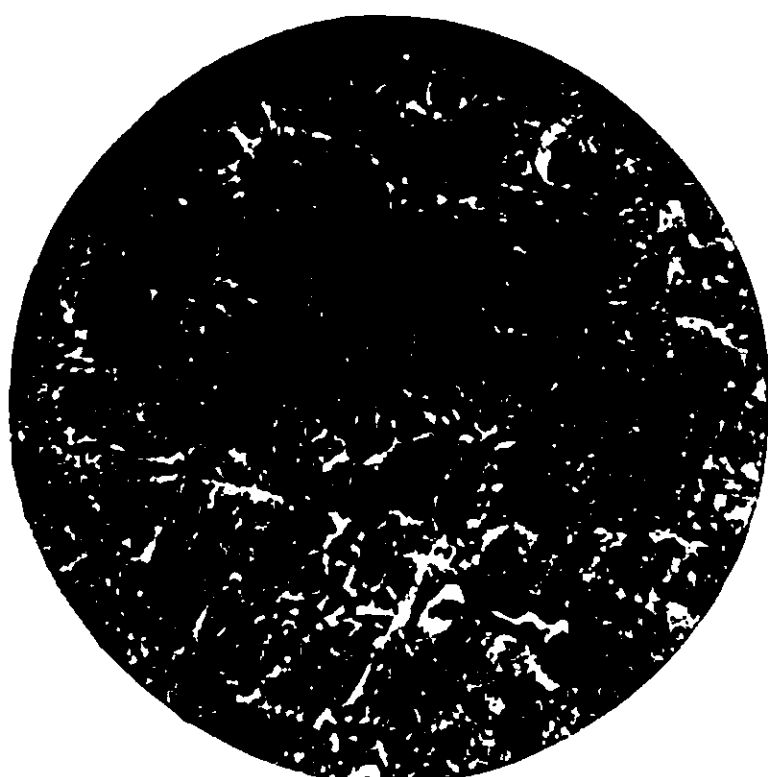



FIG. 8 × 125

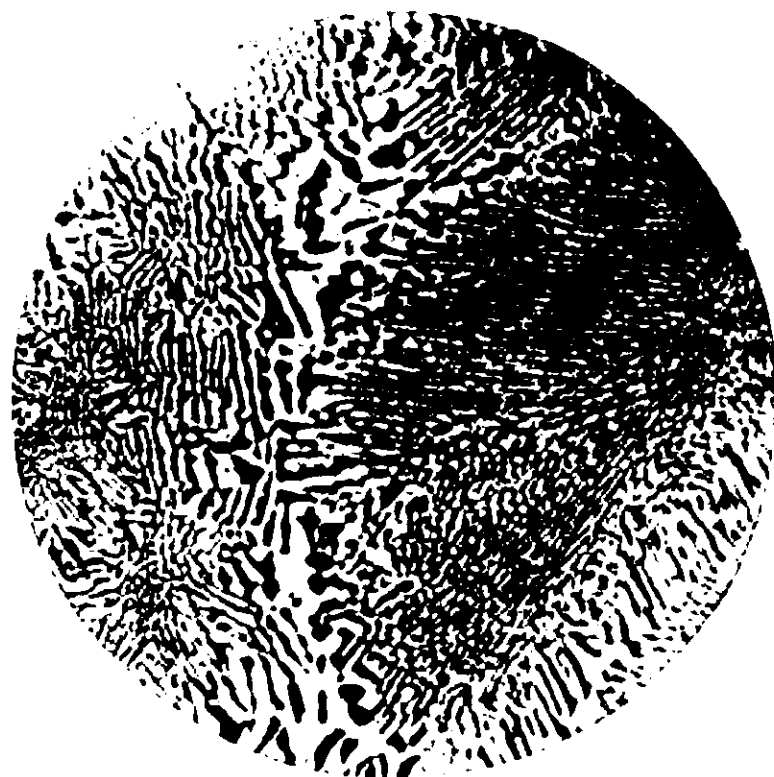



FIG. 9 × 125

Contributo alla conoscenza dei potenziali agli elettrodi nella preparazione elettrolitica del cloro e della soda.

Nota di RENZO SACERDOTI.

L'elettrolisi di soluzioni acquose di cloruro sodico intesa a preparare cloruro di calce e soda caustica viene generalmente oggidì eseguita nella tecnica a temperature, che si avvicinano molto più al punto di ebollizione di quanto accadesse nelle altre forme di applicazione. Secondo notizie, delle quali si è per caso venuti in possesso, a questa elevata temperatura è connesso un abbassamento della tensione del bagno tale da concedere nel processo al diaframma già un buon rendimento di corrente con poco più di 3 volt per cella. Le ricerche scientifiche finora eseguite sul processo elettrolitico del cloruro sodico in condizioni paragonabili a quelle della preparazione industriale del cloro e della soda non si occupano dell'andamento della elettrolisi a temperature elevate. Sembrò quindi di un certo interesse l'eseguire alcune determinazioni per chiarire il comportamento della elettrolisi ad elevata temperatura. La tensione del bagno risulta, come è noto, dalla somma della polarizzazione dei due elettrodi e della caduta di potenziale nell'eiettrolite. Di queste due grandezze la seconda dipende in massima parte dalla costruzione dell'apparecchio. Misure di laboratorio presentano dunque essenziale importanza soltanto quando vengano completate con misure sulla polarizzazione dei due singoli elettrodi. Evidentemente poi la somma della polarizzazione dei due singoli elettrodi ha la stessa importanza del valore ideale limite della tensione del bagno, al quale più o meno si avvicinano i dispositivi usati nella pratioa, ohe lavorano alla stessa temperatura e colla stessa intensità di corrente. Di quanto questi dispositivi si allontanino dal limite ideale può essere stabilito in modo relativamente semplice tenendo conto della natura e costruzione del diaframma, della distanza degli elettrodi, della conduttività del cloruro sodico e della soda e della temperatura del bagno durante l'esperienza.

Per quanto riguarda la polarizzazione dei singoli elettrodi il valore limite teorico è dato dai potenziali reversibili del cloro in

soluzione satura di cloruro sodico e dell'idrogeno in soluzione alcalina di cloruro sodico. Questi valori sono, come è noto, definiti nettamente soltanto quando siano fissate le pressioni del cloro gassoso e dell'idrogeno gassoso e le concentrazioni dei cloroioni e degli idrogenioni. E' poi ancora necessario conoscere la temperatura per stabilire esattamente questi valori reversibili. Quanto poi la polarizzazione degli elettrodi si allontani dal valore reversibile al passaggio della corrente dipende in grande parte dalla natura e dal previo trattamento del materiale costituente gli elettrodi. In questo lavoro furono adoperati come catodi platino lucido e ferro, come anodi platino e magnetite.

Descrizione dell'apparecchio.

L'apparecchio usato imitava esattamente quello descritto da R. Russ (1).

Il recipiente in cui avveniva l'elettrolisi era un bicchiere a robusta parete, chiuso con un coperchio di legno dello spessore di 3 cm. Per evitare che il legno subisse deformazioni, esso era prima stato imbevuto di paraffina e vi si era superiormente avvitata una robusta piastra d'ottone; ed era stato spalmato di una soluzione di gomma per evitare l'attacco del cloro. Attraverso il coperchio erano state adattate con pezzi di sughero le seguenti parti dell'apparecchio: un recipiente munito di un diaframma contenente uno degli elettrodi, il secondo elettrodo col quale furono eseguite le misure, il capillare di Luggin-Haber, un termometro ed un agitatore ad elica. Il diaframma di terra porosa (diametro = 2,5 cm.) proveniva dalla fabbrica Villeroy e Boch di Mettlach. Nella estremità superiore del sifone del capillare, foggiata ad imbuto era immerso direttamente il tubo di congiunzione dell'elettrodo decinormale a calomelano, che era sufficientemente prolungato nella sua parte orizzontale in modo da evitare che sull'elettrodo normale influisse la temperatura della cella riscaldata. La cella elettrolitica si trovava in un bagno d'olio di paraffina Le misure furono eseguite col metodo di compensazione. La forza compensatrice era data da uno o due accumulatori. Come istru-

(1) Zeitschr. f. phys. Chemie 44, 659 (1903).

menti di misura servivano un elettrometro capillare di Lippmann con un elemento Weston per confronto.

Furono prese tutte le precauzioni consigliate da Haber e Russ [1] allo scopo di rendere esatte le misure. Come elettrodi servirono nella maggior parte dei casi due lamine rotonde di platino che avevano una superficie di 1,76 cm.^{2}, i cui orli e la faccia posteriore erano stati ricoperti di vetro privo di metalli pesanti.

La superficie delle lamine di platino era stata lucidata su cuoio con rosso di Parigi. Gli elettrodi di magnetite erano piccoli dischi di 3 mm. di spessore e di 1,32 cm.^{2} di superficie; erano stati arrotondati e lucidati con una mola e introdotti in un tubo di vetro orizzontale che era piegato all'insù e che veniva in parte riempito di mercurio per condurre la corrente. Il catodo di ferro, o più precisamente di ferro dolce, aveva uno spessore di 2 mm. e una superficie rotonda di 2,01 cm.^{2}; era stato lavorato al tornio e lucidato con smeriglio. La superficie posteriore dell'elettrodo era coperta con un disco di sughero; un anello di gomma teneva il disco di sughero aderente all'elettrodo e copriva completamente l'orlo del disco di ferro. Un filo di ferro che era avvitato in quest'ultimo serviva a condurre la corrente ed era ricoperto da un tubo di vetro che giungeva fino all'anello di gomma.

Come elettrodo da sottoporre a riscaldamento serviva un pezzo rettangolare di lamina di platino di 0,01 mm. di spessore e di 1,76 cm.^{2} di superficie totale. La corrente destinata al riscaldamento veniva condotta ai lati corti del rettangolo per mezzo di fili di platino saldati a fuoco. Il riscaldamento si otteneva con una corrente alternata dell'intensità di 18,5 Amp. e di 0,7 Volt colla quale si portava all'ebollizione il liquido in vicinanza dell'elettrodo. I pezzi di filo di platino immersi nel liquido avevano una superficie di 0,42 cm.^{2}; per cui la superficie complessiva era di 2,18 cm^2. Anche adoperando tale elettrodo le misure furono fatte col capillare di Luggin; si dovette trascurare il possibile piccolo errore causato dall'ineguale densità di corrente nei diversi punti di questo elettrodo.

Il sifone del capillare fu riempiuto con una soluzione decinormale di cloruro sodico. Il capillare inferiore era rivolto verso

[1] Russ, Zeitschr. f. physik. Chemie 44, 657 (1903); Haber und Russ, Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 275 (1904).

l'alto per evitare che i gaz che si sviluppavano al passaggio della corrente ostacolassero il contatto tra elettrodo e capillare.

I primi esperimenti furono eseguiti con un dispositivo che era costituito da un vaso cilindrico di terra porosa, attorno al quale si trovava esteriormente un catodo dì ferro cilindrico, e nel cui interno era un anodo di platino ravvolto a cilindro. Malgrado l'imperfezione di questo dispositivo sperimentale che non fornisce una uniforme densità di corrente, i risultati degli esperimenti preliminari furono confermati dalle successive e più precise misure.

Descrizione delle esperienze.

Se si lascia procedere l'elettrolisi per un certo tempo con una determinata densità di corrente e si continua ad osservare il potenziale ad uno degli elettrolidi, si vede che esso cambia col tempo tendendo gradatamente verso un valore definitivo. La determinazione del potenziale d'uno degli elettrodi a ciascuna singola densità di corrente non poteva in queste misure essere eseguita nelle condizioni che si verificano nella tecnica, dove cioè l'elettrolisi procede con densità di corrente costante. Per ottenere quindi risultati riproducibili che permettono di concludere sui valori ottenibili a densità di corrente costante si procedette come segue:

L'elettrolisi venne incominciata colle più piccole intensità di corrente. Poi, variando successivamente e rapidamente la resistenza senza interrompere la corrente, si rese circa doppia l'intensità ad ogni singola variazione. Dalla massima intensità si retrocesse in egual maniera fino alla minima, da questa talvolta di nuovo all'insù e così di seguito. Un'intera serie di tali misure fu eseguita colla maggior velocità possibile, in modo da impiegare pochi minuti per l'intera serie e frazioni di minuto per ogni singola misura. Spesso poi senza interrompere la corrente fu intrapresa una seconda serie di misure dopo aver elettrolizzato un quarto d'ora o una mezz'ora e precisamente talvolta alla più bassa, talvolta alla più elevata intensità di corrente. Le curve tensioni-intensità sono riportate in diagrammi sulle cui ascisse sono segnate le densità di corrente e sulle cui ordinate sono segnati i potenziali. Generalmente, ma non sempre, la prima curva ascendente giace nel suo tratto inferiore un po' al di sotto delle altre, cioè ad

eguale densità di corrente i potenziali sono più bassi. Che le curve tensioni-intensità dipendano dal precedente stato di polarizzazione è già da lungo noto ed è stato chiarito da Haber e Russ [1]. Nella discussione dei risultati si tenne quindi conto di ciò omettendo nel formare i valori medii quei surriferiti valori iniziali bassi che sono senza importanza per il comportamento stabile. Nelle successive curve si manifesta pure spesso un certo grado d'isteresi per il fatto che le curve discendenti giacciono alquanto al disopra delle ascendenti. Tuttavia la distanza che separa una curva da un'altra è generalmente così piccola che la curva dei valori finali

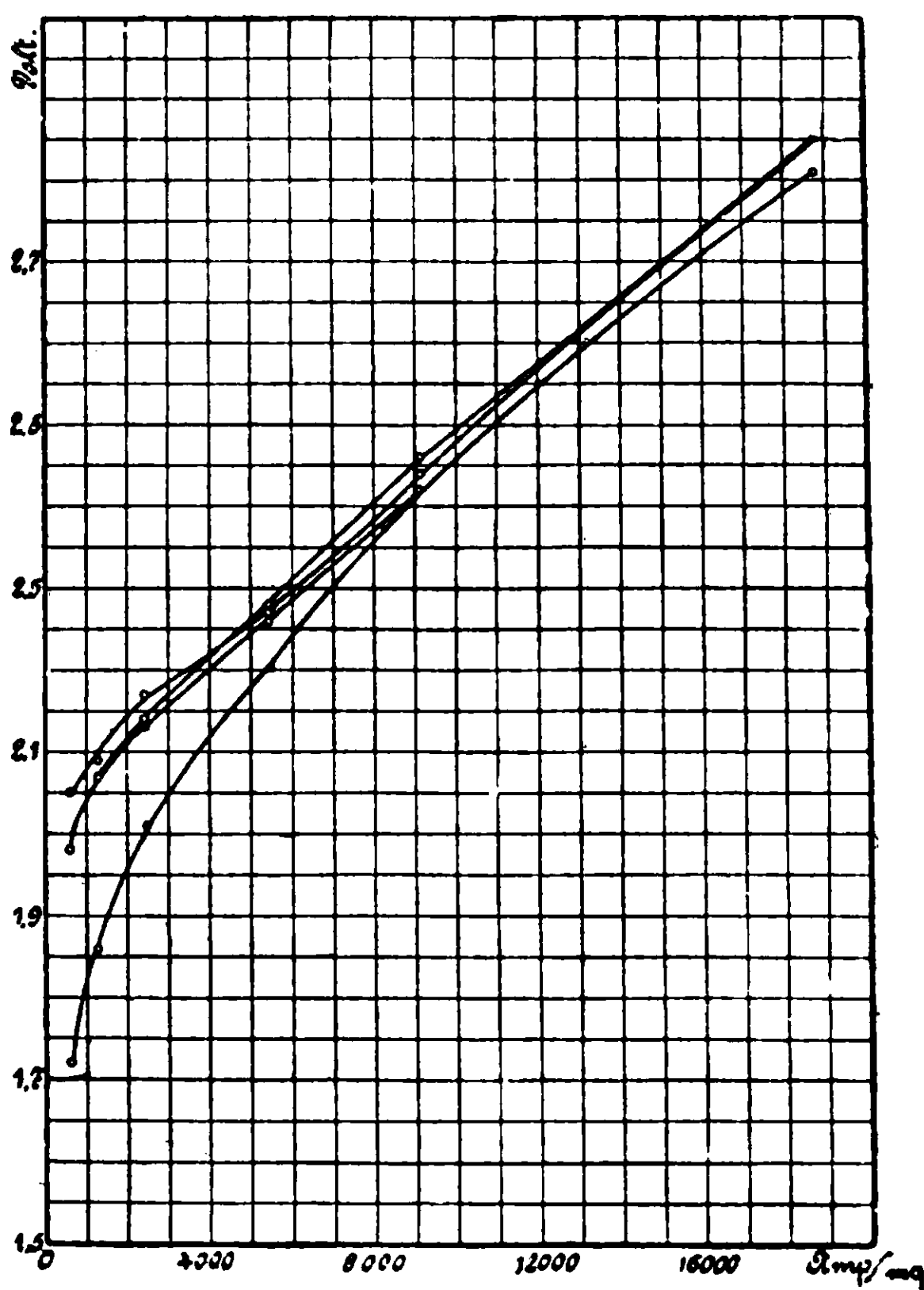



Fig. 1.

è compresa tra di esse in limiti sufficientemente serrati. Tutte le curve qui discusse sono ricavate dai valori medii risultanti dalle curve ascendenti e discendenti. Come esempio per cio che si è detto si è riportato nella fig. 1 un caso tipico di una curva che

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie 46,266 (1904).

si riferisce alla misura del potenziale anodico usando un elettrodo di platino a temperatura ambiente.

Gioverà poi qui riferire che col primo ed imperfetto dispositivo sperimentale si ottennero alcune curve che si allontanano soltanto assai poco da quelle qui trattate.

I valori ad alte intensità di corrente che figurano nelle curve III, IV e V presentarono all'elettrometro forti oscillazioni, ma se ciò può influire sull'esattezza dei singoli risultati non altera tuttavia il complesso della figura.

Risultato delle esperienze.

I valori misurati sono definiti per mezzo dell'elemento:

I		II	III	IV
Elettrodo polarizzato	Elettrolite	Liquido del sifone del capillare	$KCl \frac{N}{10}$, Hg Cl	Hg

II e III sono trascurati, IV è posto uguale a + 0,0335, poichè i valori sono riferiti all'elettrodo normale ad idrogeno.

1. — Potenziali catodici.

Le intensità di corrente al catodo, che si adoperano nella tecnica nel processo al diaframma, variano da circa 200 Amp. per m^2 (Griesheim) a 1200 Amp. per m^2 (Jonnsend). Le curve tensioni-intensità furono studiate usando un elettrodo di platino lucido. A queste curve sono poi aggiunte per confronto alcune misure eseguite con un catodo di ferro. I risultati sono riportati nelle figure 2 e 3.

Naturalmente per scopi tecnici è inutile seguire i valori della polarizzazione fino a densità di corrente molto elevata. Il risultato è che, alle densità di corrente usate nella tecnica, l'abbassamento che subisce il potenziale elevando la temperatura non supera un decimo di Volt. Il confronto di questi potenziali col potenziale reversibile dell'idrogeno alla pressione di un'atmosfera non può essere fatto con precisione, poichè l'alcalinità del liquido catodico

non era nè costante, nè esattamente nota. La posizione approssimativa è 0,7 Volt e questo valore è segnato nelle figure 2 e 3.

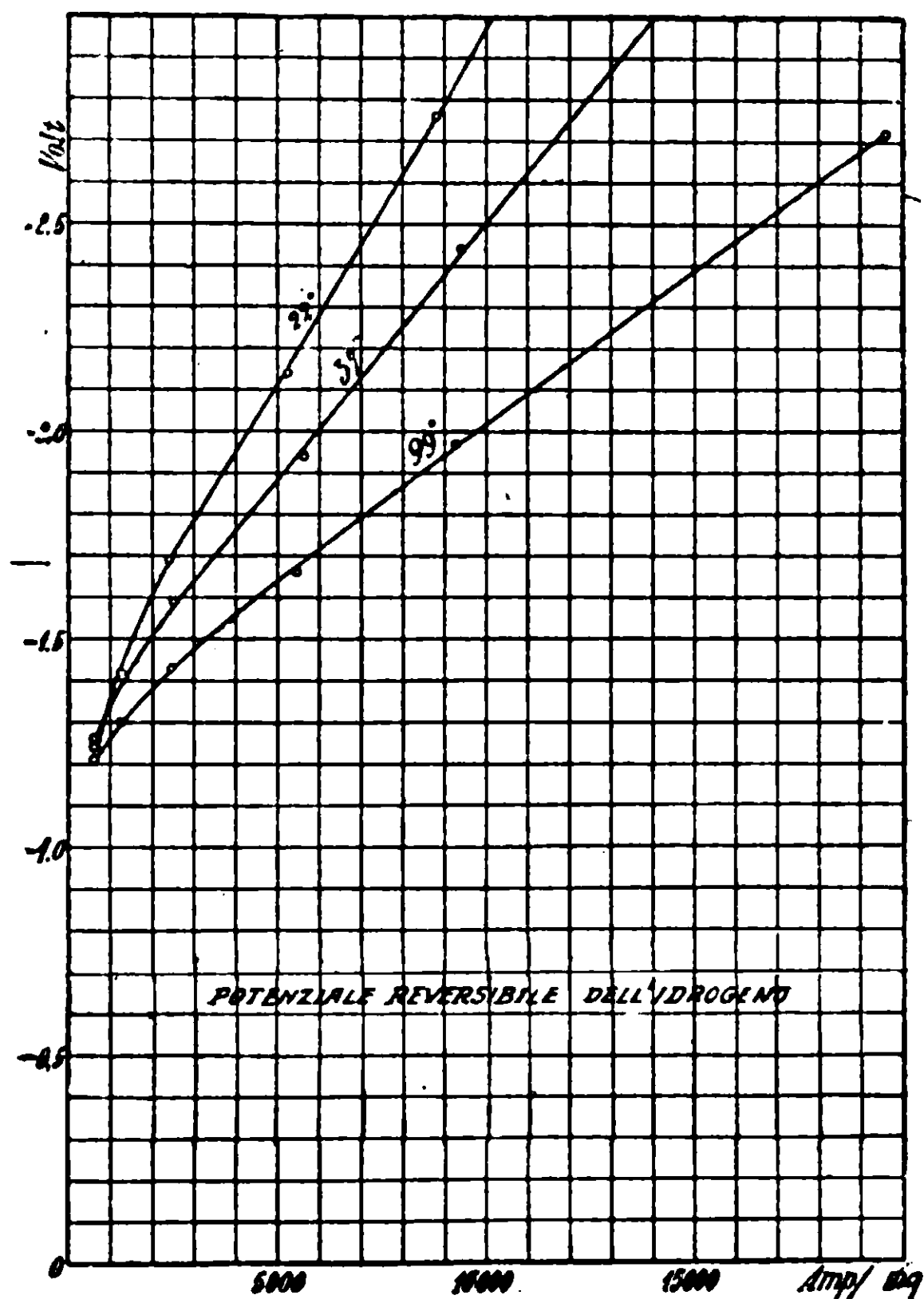



Fig. 2.

2. — Potenziali anodici

Il potenziale reversibile d'un elettrodo di cloro verso una soluzione normale di un cloruro o di acido cloridrico è circa 1, 3 Volt (1).

In soluzione satura di cloruro sodico questo potenziale è 0,08 Volt più basso (2). E. Muller (3) ha provato che usando platino platinato avviene realmente un passaggio continuo di corrente al

(1) G. N. Lewis e F. F. Rupert hanno recentemente ricavato il valoré 1,36 Volt in un lavoro preciso nel quale è tenuto conto dell'idrolisi del cloro. J. Am. Chem. Soc. 33, 299 (1911).

(2) Zeitschr. f. Elektroch. 6,452 (1900).

(3) Zeitschr. f. Elektroch. 6,573 (1900); 8,425 (1902).

valore reversibile, mentre usando platino lucido è necessario adoperare circa 0,6 Volt di più.

a) *Magnetite.*

Furono determinate alcune curve con anodi di magnetite e s ottennero con due qualità di magnetite di differente provenienzai

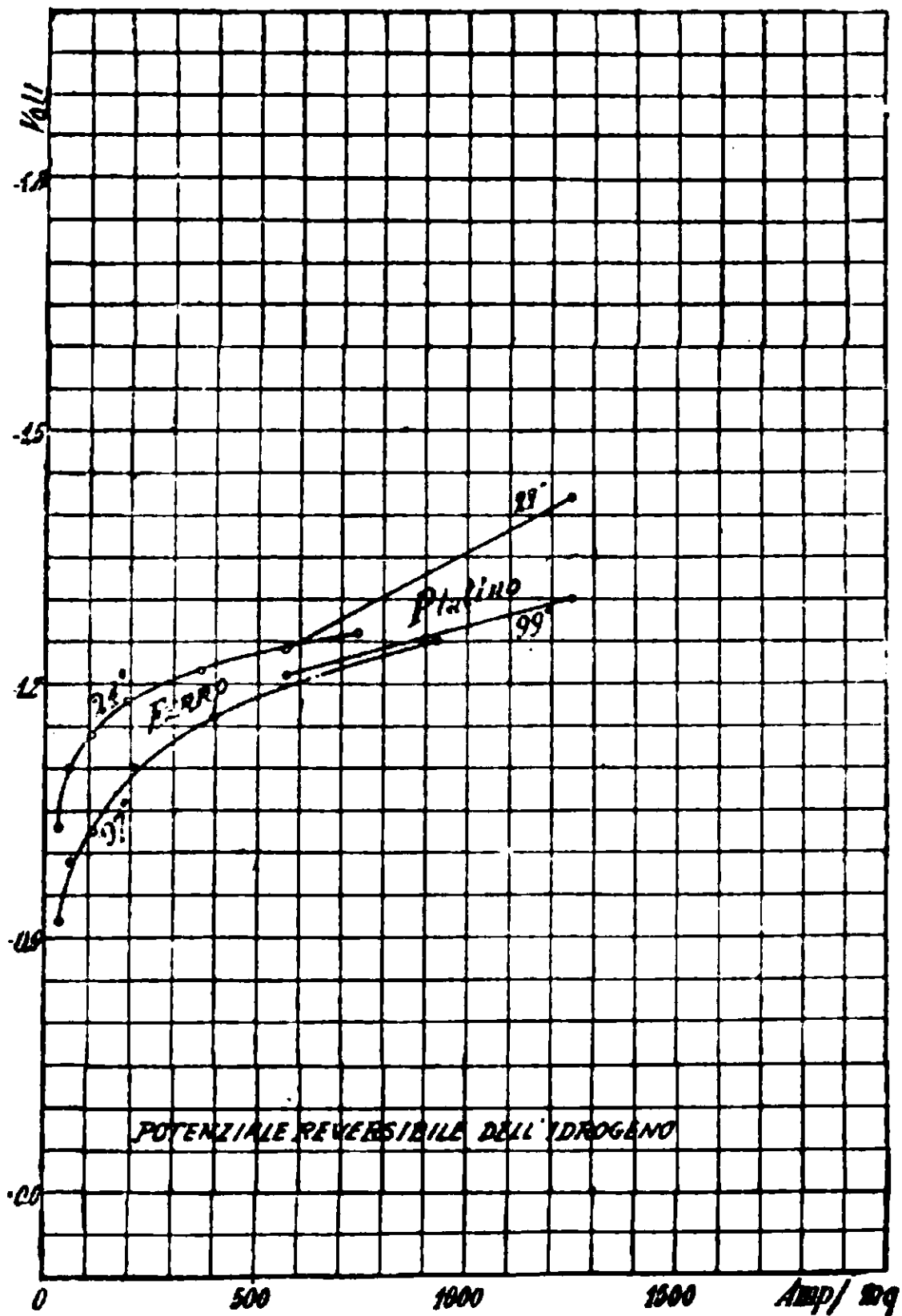



FIG. 3.

risultati analoghi. Per la riproduzione grafica si scelse la serie di misure eseguita con quell'anodo di magnetite che consisteva di materiale più uniforme e che nell'arrotarlo aveva dato una migliore superficie.

Nella fig. 4 *a* rappresenta la curva tensione-intensità a 17° C, *e* quella a 97° C. Alle intensità di correnti usate con anodi di magnetite, cioè da 200 a 400 Amp. per m², la curva *c* giace 0,4 Volt più basso della curva *a*. Era però possibile che il passaggio del-

l'alcali all'anodo, che nella tecnica si evita per quanto si può, fosse in queste esperienze avvenuto in misura da influire sui valori della polarizzazione. Per assicurarsi contro questa causa d'errori si eseguì un'altra serie di misure servendosi di un liquido anodico (volume = 600 cmc.) cui si era aggiunto 1 cmc. di acido cloridrico diluito (doppio normale). Certamente però la polarizzazione in questo

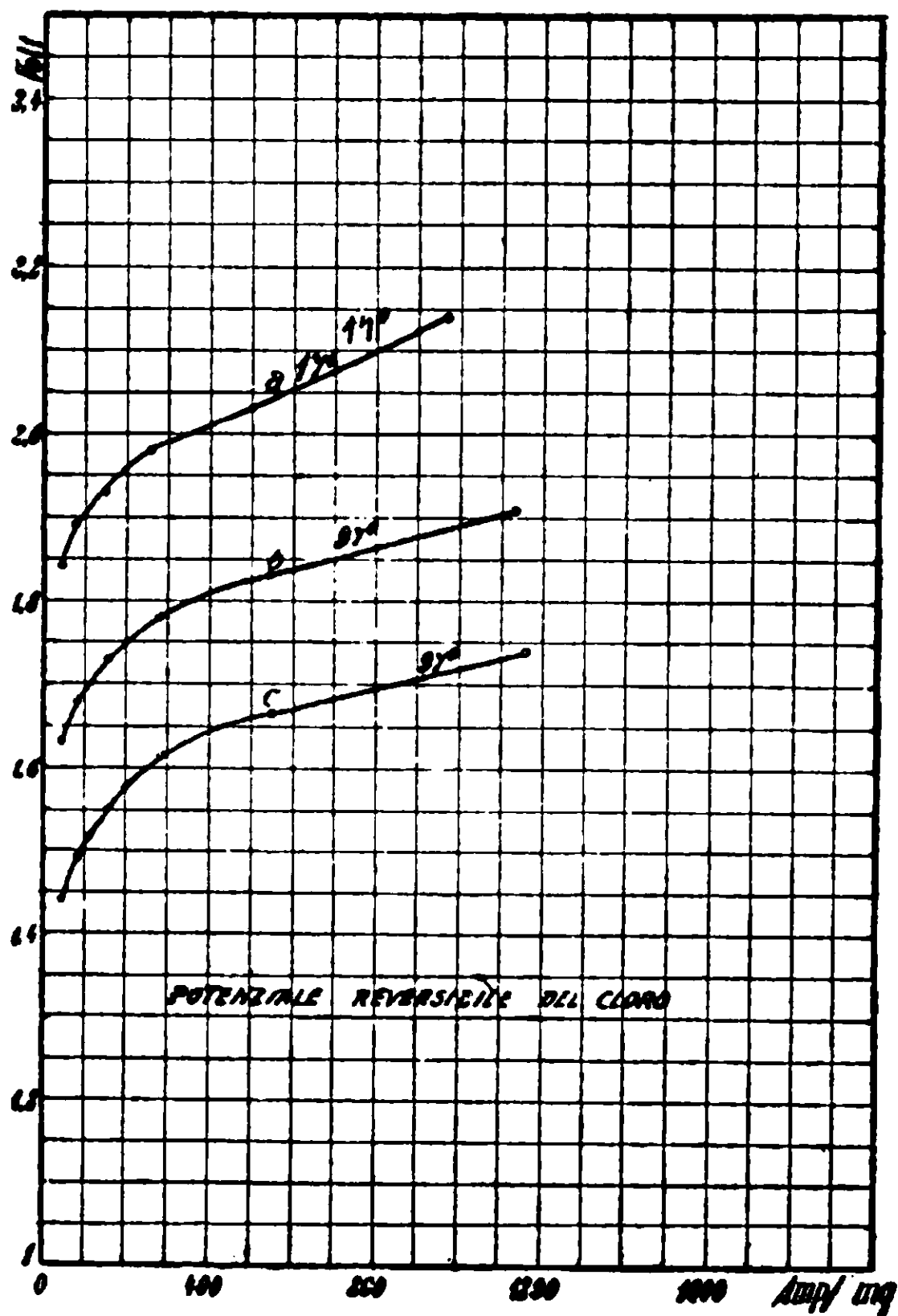



Fig. 4.

modo doveva differire da quella che si verifica nelle circostanze della tecnica più del valore trovato senza acidificazione, perchè delle traccie di alcali giungono sempre nello spazio anodico, ma qui invece si era prodotta reazione nettamente acida. Il risultato di questa esperienza è rappresentato dalla curva *b*, che giace sopra c, tuttavia sempre più di 0,2 Volt sotto *a*. Si può concludere quindi che nelle circostanze della tecnica ad alta temperatura esistono stati di polarizzazione che si allontanano soltanto poco dalla curva *c*

all'insù. Nello stesso preciso modo si procedette con un secondo anodo di magnetite.

I potenziali ad eguali intensità di corrente differiscono in tutto il tratto della curva di meno di 0.1 Volt da quelli riportati. Le curve sono un po' più riavvicinate.

b) Platino.

Usando questo metallo interessano dal punto di vista del processo al mercurio le densità di corrente fino a circa 20000 Amp.

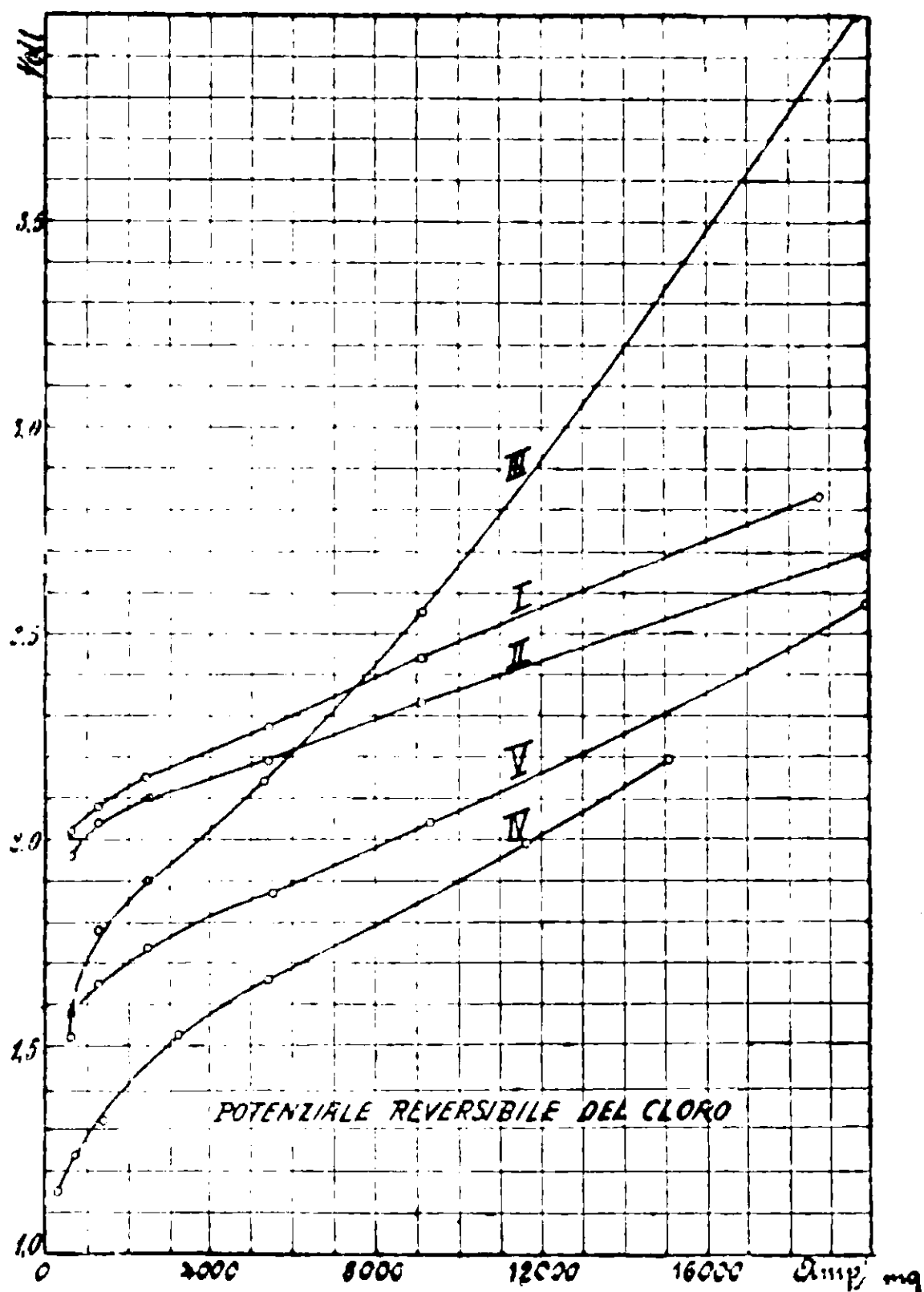



Fig. 5.

per metro quadrato. Il dato di Müller [1], che indica come punto iniziale della curva del potenziale rispetto alla intensità di corrente 1,8 fino a 1,9 è in buon accordo colle misure a temperatura

[1] Zeitschr. f. Elektroch. 8, 425 (1902).

ambiente, come si rileva dalla curva I nella fig 5. Nel passaggio da 21° a 45° si trovò un abbassamento di 0,05 fino a 0,2 Volt, come risulta dalla corrispondente curva II. Questo abbassamento si rende più notevole se si innalza ancora la temperatura. Il limite che si può raggiungere è dato dalla curva IV, ottenuta col bagno a 96° e con l'elettrodo portato a temperatura ancora più elevata nel modo sopradescritto con corrente alternata. Il valore senza speciale riscaldamento elettrico all'anodo nel bagno alla temperatura di circa 100° dovrebbe stare fra queste due ultime curve nominate, ma non potè invece esser ottenuto in questa posizione

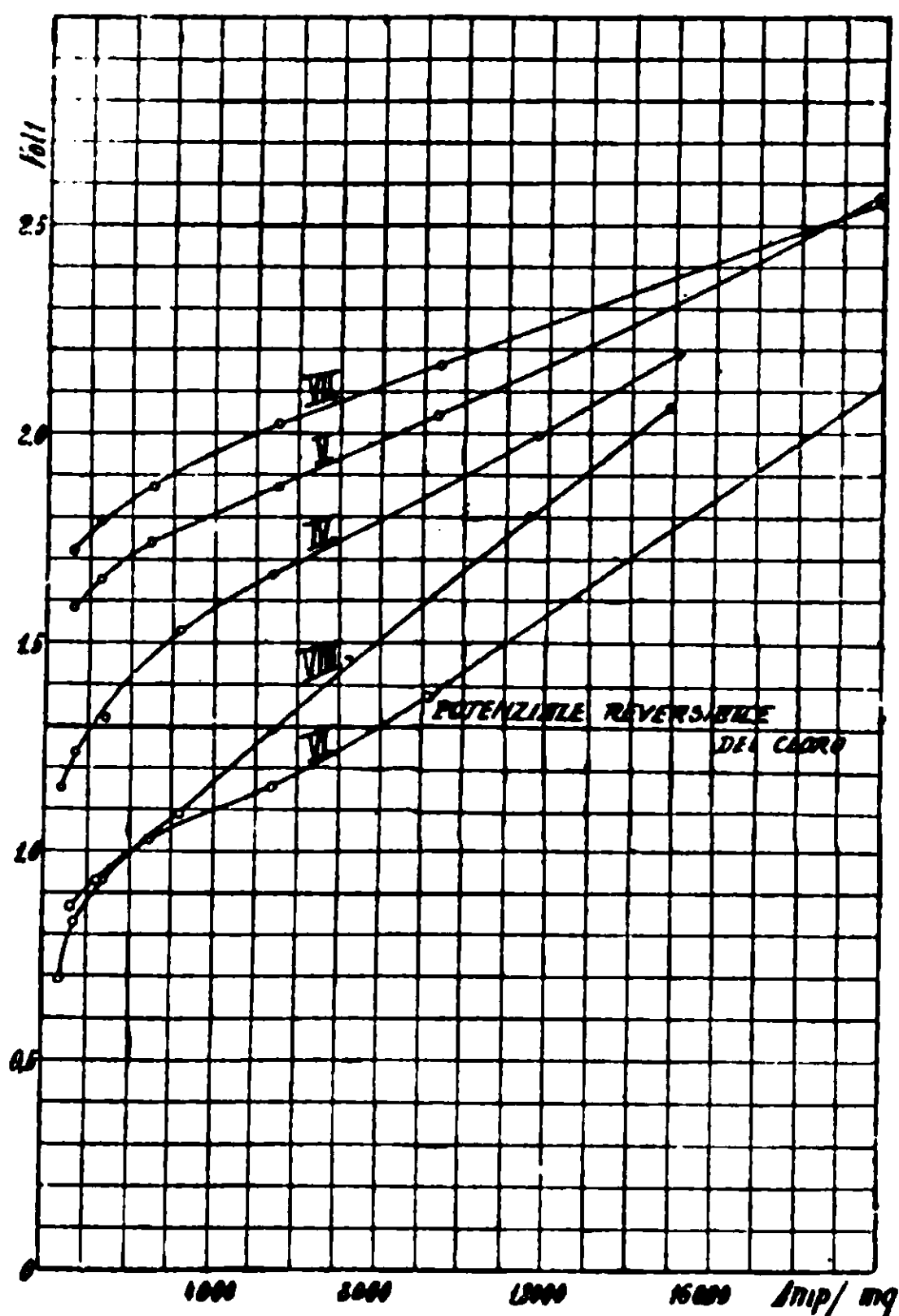



Fig. 6.

(curva V) che se si renderà acido il liquido catodico. Senza questo espediente invece fu determinata la cura III il cui andamento fu sempre confermato in ripetute misure. Per dare una completa spiegazione di questo strano andamento le osservazioni fatte non sono sufficienti.

Si deve poi ancora ricordare che rendendo acido lo spazio anodico e servendosi di un elettrodo previamente trattato in differente modo si ottennero curve molto differenti. Nella fig. 6 sono di nuovo riprodotte le curve IV e V; accanto a queste sono riportate come VI e VII le curve che si ottennero col bagno caldo ed acidificato dopo precedente prolungata polarizzazione anodica (VI) e dopo precedente prolungata polarizzazione catodica (VII) degli elettrodi. La curva VIII si ottenne previa prolungata polarizzazione anodica in liquido anodico acidificato nelle stesse condizioni nelle qaali si ottenne la curva IV senza acidificare.

Conclusione.

Le curve tensioni-intensità, misurate al catodo, si modificano assai poco col variare della temperatura. Dalle curve anodiche risulta che innalzando la temperatura da 20° fino al punto d'ebollizione il potenziale anodico viene abbassato dalla curva I fino alla curva V o alla IV secondo i mezzi usati.

Le perdite di tensione vengono in questo modo diminuite di 0,4 — 0,8 Volt, dei quali la massima parte è forse già utilizzata nelle applicazioni odierne con temperature da 80° a 90°.

L'influenza della temperatura sulla tensione ideale del bagno, definita in principio, si rileva dalla Fig. 7 nella quale i potenziali anodici ad alta temperatura sono tolti dalla curva V.

Per ricavare da questa figura riassuntiva la tensione ideale dej bagno in ogni processo industriale, bisogna basarsi sui valori delle densità delle correnti catodiche ed anodiche che vengono usate.

Si può ammettere che la densità di corrente agli anodi di platino è da cinque fino a dieci volte più elevata di quella ai catodi. Dalle curve riportate si può ricavare la massima diminuzione di tensione ottenuta per innalzamento di temperatura. Come si vede, il risparmio non supera mai 0,5 fino a 0,75 Volt, ed anche nell'ipotesi più favorevole i valori per alte densità di corrente superano notevolmente il valore reversibile che per liquidi al catodo fortemente alcalini importa $1{,}3 + 0{,}8 = 2{,}1$ Volt.

Alla fine porgo i più vivi ringraziamenti al Professor P. Aske-

nasy, che mi consigliò tale lavoro e mi diede valido aiuto intellettuale e materiale.

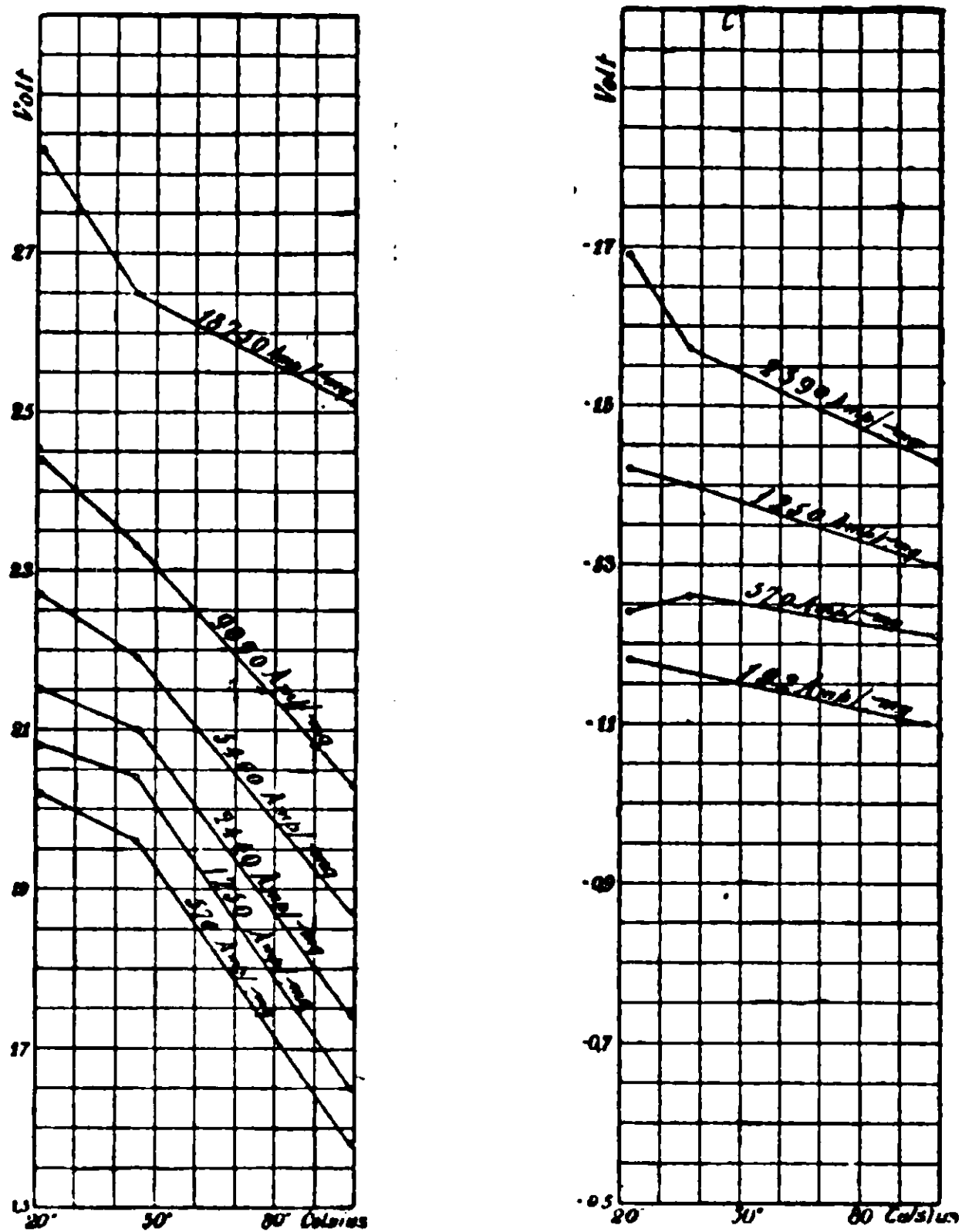



FIG. 7.

Così pure ringrazio sentitamente il Prof. F. Haber e il Dott. A. Reis per il loro premuroso interessamento e il loro aiuto.

Istituto di chimica fisica ed elettrochimica del Politecnico di Karlsruhe i. B. — Aprile 1911.

Nitroderivati e nitroidrazoni.

Nota di R. CIUSA.

(*Giunta il 20 febbraio 1912*).

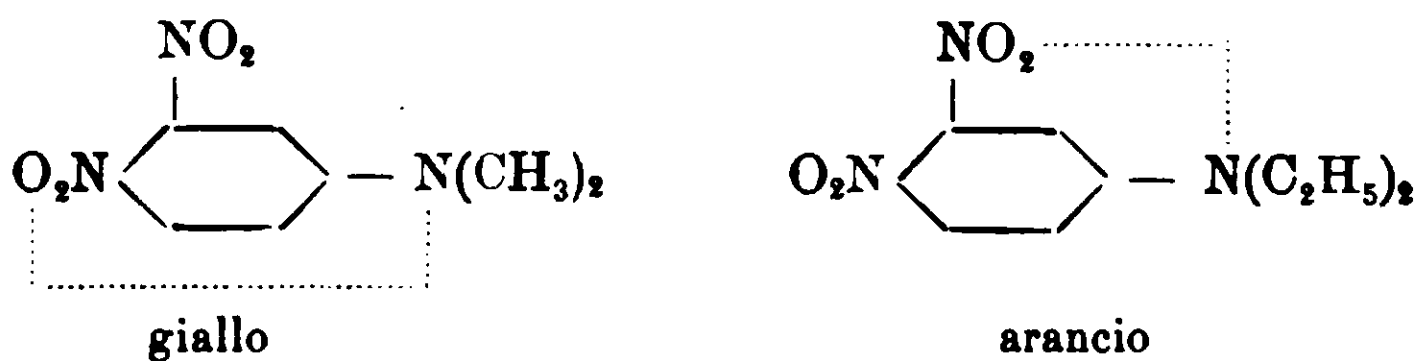
Un caso che può presentarsi in molte sostanze è che nella stessa molecola si trovino contemporaneamente gruppi nitrici e uno di quegli aggruppamenti caratteristici delle sostanze capaci d'addizionarsi ai nitroderivati. Qui mi limito a considerare sotto questo punto di vista le nitroaniline ed i nitroidrazoni aromatici.

Il caso delle nitroaniline è stato, si può dire, trattato in questi ultimi tempi da A. Hantzsch [1]: queste nitroaniline esistono in diverse modificazioni di differente colore (*cromoisomeria*) o dello stesso colore (*omocromoisomeria*). In alcuni casi si presentano contemporaneamente le due isomerie.

La cromoisomeria delle nitroaniline può essere prodotta secondo Hantzsch da due differenti cause.

Nelle m-p-dinitroaniline a seconda che è il gruppo nitrico in posizione *para* o quello in *meta* che si unisce per valenze secondarie ai gruppi auxocromici si hanno i due cromoisomeri, per es.:

NO_2 / $O_2N\langle C_6H_3 \rangle - N(CH_3)_2$ (giallo) NO_2 / $O_2N\langle C_6H_3 \rangle - N(C_2H_5)_2$ (arancio)

giallo   arancio

Nelle p-nitroaniline la causa della cromoisomeria, che è stata osservata soltanto in quelle a struttura *asimmetrica* della forma

$$O_2N . Ar . N \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$$

va ricercata nel fatto che al gruppo nitrico può essere unito per valenze secondarie uno o l'altro dei radicali RR' secondo lo schema

[1] A. Hantzsch e P. W. Robertson, Berichte, *43*, 106. Vedi anche A. Hantzsch e Meisenburg, Berichte, *43*, 95; A. Hantzsch, Berichte, *43*, 1651 1662, 2512.

$$O_2N . Ar . N \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \qquad O_2N . Ar . N \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$$

Se ora si osservano i fenilidrazoni, metilfenilidrazoni e difenilidrazoni delie tre nitrobenzaldeidi, si vede sabito che la cromoisomeria presso gli idrazoni è un fenomeno ugualmente frequente come presso le nitroaniline :

	Colore dei fenilidrazoni			Colore dei metilfenilidrazoni		Colore dei difenilidrazoni	
o-Nitrobenzaldeide	rosso-vivo		—	rosso-vivo	—	arancio	—
m- » »	—	arancio	giallo? [1]	rosso [3]	giallo	—	giallo-chiaro
p- » »	rosso-vivo		giallo [2]	rosso [4]	giallo	—	giallo-bruno

A questi si possono aggiungere molti altri esempi: in generale gli idrazoni delle nitroaldeidi aromatiche esistono nella forma rossa, gialla o arancio senza che queste differenti colorazioni possano sempre attribuirsi alla differente posizione del gruppo nitrico.

Secondo me per un nitroidrazone della forma

$$O_2N . Ar . CH : NN \begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix}$$

si può prevedere l'esistenza di due cromoisomeri in questo modo: che il nitroidrazone possa dar luogo o no ad un prodotto d'addizione interno secondo lo schema:

$$O_2N . Ar . CH : NN \begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix} \qquad O_2N . Ar . CH : NN \begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix}$$

[1] Il fenilidrazone della m-nitrobenzaldeide di color arancio non si riesce a sdoppiare nelle due forme gialle e rossa nelle quali esiste secondo ogni probabilità: sono riuscito ad ottenerlo soltanto in una forma un poco più gialla; la differenza di colore è però così poco marcata che non si può con sicurezza affermarne l'esistenza: non dispero di riuscire a separare le due forme.

[2] Il fenilidrazone del p-nitrobenzaldeide è descritto come formato da aghetti rossi: si può ottenere però in una forma gialla labilissima e la trasformazione di questa forma nella rossa, che avviene in pochi minuti, è uno dei fenomeni più interessanti della chimica.

[3] Forma meno stabile: R. Ciusa e M. Padoa, Rendiconti Acc. Lincei, voi XVIII, 2° sem., pag. 621.

[4] Labilissimo: R. Ciusa e M. Padoa, Rendiconti Acc. Lincei. id. id.

Tutte le proprietà degli idrazoni e dei nitroidrazoni si accordano infatti con questo modo di vedere.

Che la formazione di un composto d'addizione interno sia possibile lo si può ammettere dalla tendenza spiccata degli idrazoni in genere a dare dei composti d'addizione coi derivati del trinitrobenzolo [1], dinitrobenzolo [2] e nitrobenzolo [3].

In una mia Nota [4] sui prodotti d'addizione dei nitroderivati coi fenilidrazoni ammettendo che l'unione dei due componenti avviene per valenze secondarie, in modo che tali composti sono da considerarsi come i composti complessi organici [5], ed osservando che a seconda che si introducono nel benzalfenilidrazone

$$C_6H_5CH : NNHC_6H_5$$

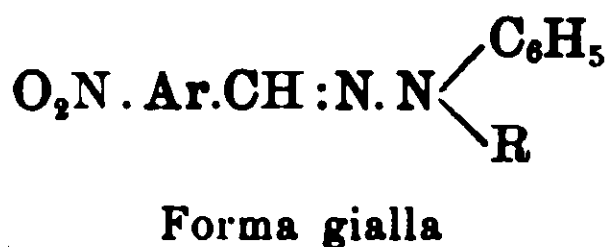
dei gruppi differenti nel resto fenilico aldeidico, od all'idrogeno terziario o nel resto fenilico idrazinico, si addizionano due od una molecola di nitroderivato, sono arrivato alla conclusione che assai verosimilmente le due molecole di trinitrobenzolo si uniscono al benzalfenilidrazone — per valenze secondarie — una al gruppo fenilico aldeidico e l'altra all'azoto terziario. Per ciò mi pare giustificato l'aver ammesso che le valenze secondarie del gruppo nitrico vengono saturate, anche nel caso del prodotto di addizione interno nei nitroidrazoni, dall'azoto terziario.

Per il fatto poi che i composti d'addizione su citati degli idrazoni coi nitroderivati aromatici sono sempre intensamente colorati — ciò che poi non è altro che un caso particolare di ciò che avviene quando entrano in gioco le valenze secondarie, la saturazione delle quali fa sì, come si ammette ora, o che appaia la corione come p. es. nei cromosali dei dinitrocarburi, o che la colorazione si faccia più intensa come è il caso di molti sali complessi — la forma rossa corrisponderà al prodotto d'addizione interno paragonabile in tutto e per tutto ad un sale complesso interno della chimica inorganica. La forma gialla corrisponderebbe

(1) R. Ciusa, Gazz. XXXVI, II, 94; Rend. Acc. Lincei XVI, I, 409; id. id. vol. XX, II.
(2) R. Ciusa, Rend. Acc. Lincei vol XVI. I, 409.
(3) R. Ciusa, Rend. Acc. Lincei. vol. XVII, I, 372.
(4) R. Ciusa e L. Vecchiotti, Rend. Acc. Lincei vol. XX, II, pag. 377.
(5) Vedi a questo proposito R. Ciusa, Rend. Acc. Lincei, vol. XX, II.

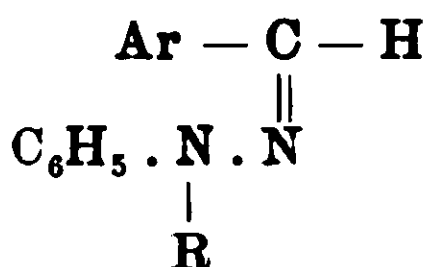
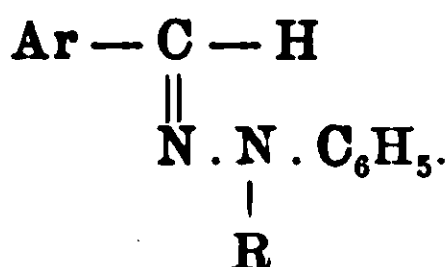
nvece ad una base di Schiff (colle quali si può paragonare un idrazone) e la cui colorazione sarebbe prodotta dalla presenza contemporanea dei gruppi cromosori C:N e NO_2.

$$O_2N.Ar.CH:NN\langle^{C_6H_5}_{R} \qquad O_2N.Ar.CH:N.N\langle^{C_6H_5}_{R}$$

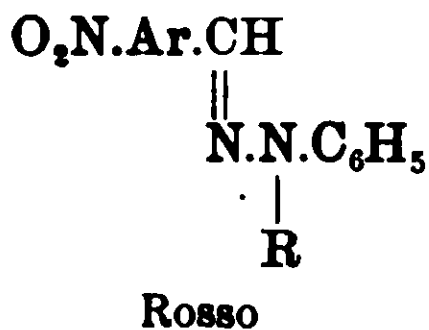
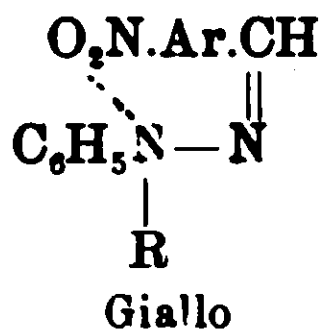
Forma rossa — Forma gialla

Potrà esistere una forma mista come in tanti casi analoghi studiati da Hantzsch, forma che qualche volta, come io credo che avvenga per il fenilidrazone della m-nitrobenzaldeide, corrisponderà a l'unica conosciuta.

Vi sono delle altre ragioni per le quali io credo che le cose debbano essere intese in questa maniera.

Gli idrazoni contengono un doppio legame C = N e quindi essi possono esistere secondo la teoria di Hantzsch e Werner in due forme stereoisomere.

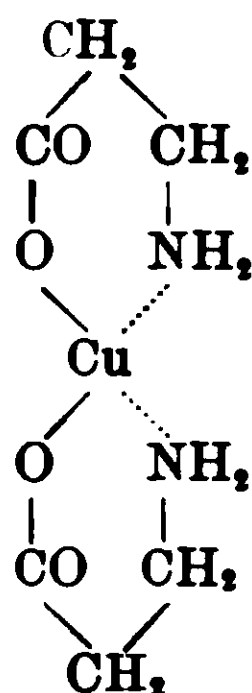
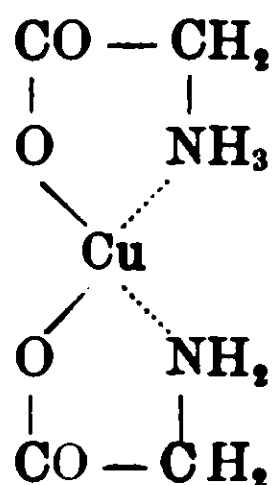
$$\begin{array}{c} Ar - C - H \\ \| \\ C_6H_5.N(R).N \end{array} \qquad \begin{array}{c} Ar - C - H \\ \| \\ N.N(R).C_6H_5. \end{array}$$

Antiidrazone (forma labile) (¹) — Sinidrazone (forma stabile)

Benchè questa isomeria non sia stata mai sviluppata così ampiamente come per le ossime, pure appare assai probabile che la formazione del composto d'addizione interno negli idrazoni delle nitroaldeidi possa essere accompagnata e favorita dalla disposizione degli atomi nello spazio, nel senso che alla forma rossa (composto d'addizione interno) spetti la configurazione malenoide, ed alla gialla la fumaroide

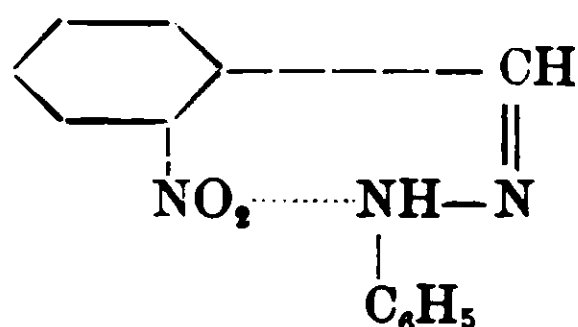
$$\begin{array}{c} O_2N.Ar.CH \\ \| \\ C_6H_5N(R) - N \end{array} \qquad \begin{array}{c} O_2N.Ar.CH \\ \| \\ N.N(R).C_6H_5 \end{array}$$

Giallo — Rosso

Con questo modo di vedere sta in accordo il fatto che gli idrazoni, fenil-. e metilfenilidrazone, dell'ortonitrobenzaldeide esi-

(¹) Il benzalfenilidrazone esiste come è noto in due modificazioni delle quali, l'antiidrazone, p. f. 136° (Thiele e Pichard, B. *31*, 1240) si trasforma in pochi giorni nella forma ordinaria p. f. 156° stabile: il sinidrazone.

stono nella sola forma rossa. Secondo Tschugaefl e Werner infatti sarebbero più stabili quei sali complessi interni nei quali colla saturazione delle valenze secondarie si forma un anello a cinque od a sei atomi, come p. es. nel sale di rame della glicocolla e della β-alanina

```
CO — CH₂                    CH₂
|     |                    /   \
O    NH₃                 CO    CH₂
 \  .·                    |     |
  Cu                      O    NH₂
 /  ·.                     \  .·
O    NH₂                    Cu
|     |                    /  ·.
CO — CH₂                  O    NH₂
                          |     |
                          CO   CH₂
                           \   /
                            CH₂
```

L'idrazone dell'o-nitrobenzaldeide si trova infatti in queste condizioni di stabilità

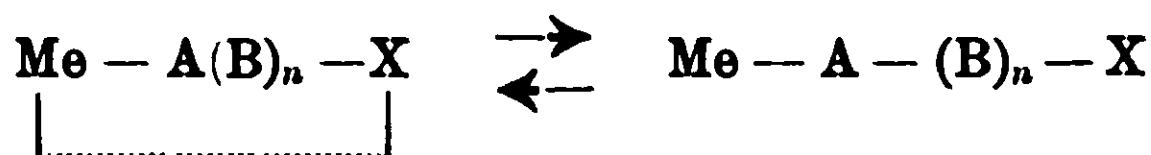
```
 /‾‾‾‾\
<      >—————— CH
 \____/        ||
   |           
  NO₂·······NH—N
            |
           C₆H₅
```

condizioni che ostacolano il passaggio alla forma fumaroide con rottura dell'anello.

L'obbiezione che si può fare è però che nelle due m-nitrobenzalmetilfenilidrazone cromoisomere ([1]) una forma si può trasformare nell'altra per azione di determinati solventi: proprietà questa che secondo lo stesso Hantzsch non si accorda col contegno dei corpi stereoisomeri. Bisogna però osservare che nel caso citato ci troviamo da una parte di fronte alla tendenza di questi nitroidrazoni a formare composti d'addizione interni, e dall'altra di fronte alla tendenza opposta degli idrazoni aromatici in genere a passare dalla forma malenoide (labile) alla fumaroide (stabile). E' quindi naturale che il benzolo ed il cloroformio poco dissocianti favoriscano il passaggio della forma gialla della m-nitrobenzalfe-

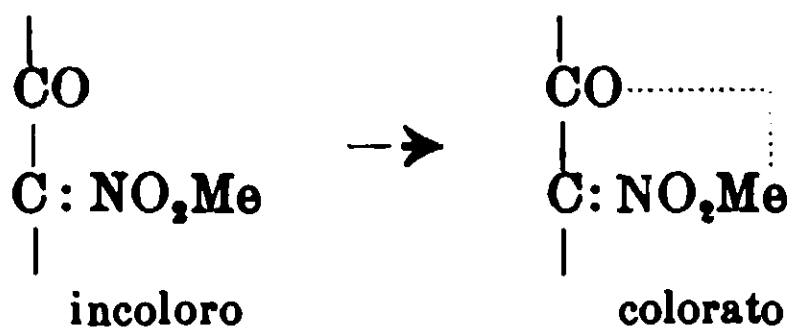
([1]) R. Ciusa e M. Pado, loc. cit.

nilmetilidrazina nella rossa (composto d'addizione interno) e che l'alcool, più dissociante, favorisca il passaggio nella forma gialla.

La causa di questa cromoisomeria sarebbe dunque contemporaneamente isomeria geometrica ed isomeria di valenze, e corrisponderebbe sotto quest'ultimo punto di vista alla dissociazione intramolecolare che si ammette si verifichi in alcuni sali complessi interni della chimica inorganica quando cambia di colore col variare della temperatura

$$\underbrace{Me - A(B)_n - X}_{\text{.........}} \rightleftarrows Me - A - (B)_n - X$$

Qualche cosa di simile si ammette per i sali dei nitrochetoni Questi sali esistono in una forma incolora *leucosale*, ed in una forma colorata *cromosale ;* il passaggio di una forma nell'altra si spiega appunto ammettendo che nel cromosale il metallo sia unito per valenze secondarie al carbonile ([1])

$$\begin{array}{c} | \\ CO \\ | \\ C:NO_2Me \\ | \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} | \\ CO\cdots\cdots \\ | \quad \vdots \\ C:NO_2Me \\ | \end{array}$$

incoloro — colorato

Non mi pare qui fuor di luogo ricordare che assai spesso l'isomeria geometrica dovuta al doppio legame C:C e N:N è accompagnata da una variazione della colorazione: non è inverosimile ammettere per una tale variazione di colore una causa analoga a quella ammessa per i nitroidrazoni in questione.

In una Nota precedente ([2]) ho mostrato come i p-nitrofenilidrazoni dell'aldeide benzoica e delle tre nitrobenzaldeidi esistono ciascuno in due modificazioni cromoisomere: quella della benzaldeide esiste in una terza (forma mista).

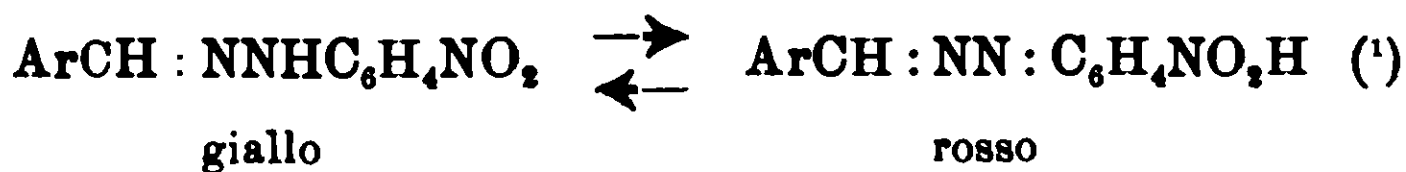
	Colore dei p-nitrcfenilidrazoni		
Benzaldeide . .	rosso	arancio	giallo
o-Nitro » . .	rosso aranciato		giallo aranciato
m- » » . .	rosso oranciato		giallo
p- » » . .	rosso mattone		giallo aranciato

([1]) A. Hantzsch, Berichte *40*, 1523.
([2]) R. Ciusa e L. Vecchiotti, Rend. Acc. Lincei, vol. XX, I sem., pag. 803.

La spiegazione di questa cromoisomeria è meno facile perchè in un idrazone della forma

$$ArCH:NNHC_6H_4NO_2$$

si può ammettere che il cambiamento di colore dal giallo al rosso sia dovuto alla trasformazione della forma benzoide nelle chinoiche

$$\underset{\text{giallo}}{ArCH:NNHC_6H_4NO_2} \rightleftarrows \underset{\text{rosso}}{ArCH:NN:C_6H_4NO_2H} \quad (^1)$$

Se si paragonano alle p-nitroaniline di Hantzsch

$$O_2N_2 . C_6H_4N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown N:CHAr \end{matrix} \qquad O_2NC_6H_3N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown (N:CHAr) \end{matrix}$$

si può ammettere che il gruppo nitrico in una forma sia legato per valenze secondarie all'atomo di idrogeno nell'altra all'azoto.

$$O_2NC_6H^4N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown N:CHAr \end{matrix} \qquad O_2NC_6H_4N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown (N:CHAr) \end{matrix}$$

Oltre queste si possono prendere in considerazione altre cause e perciò la questione merita uno studio ulteriore.

Bologna, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Sui prodotti d'addizione dei derivati del trinitrobenzolo con alcune sostanze aromatiche azotate.

Nota di R. CIUSA e L. VECCHIOTTI.

(Giunta il 20 febbraio 1912)

Per alcune considerazioni sui nitroidrazoni isomeri, che formarono oggetto di una nostra Nota precedente (²) abbiamo creduto necessario riprendere lo studio dei composti d'addizione degli idrazoni coi polinitroderivati aromatici.

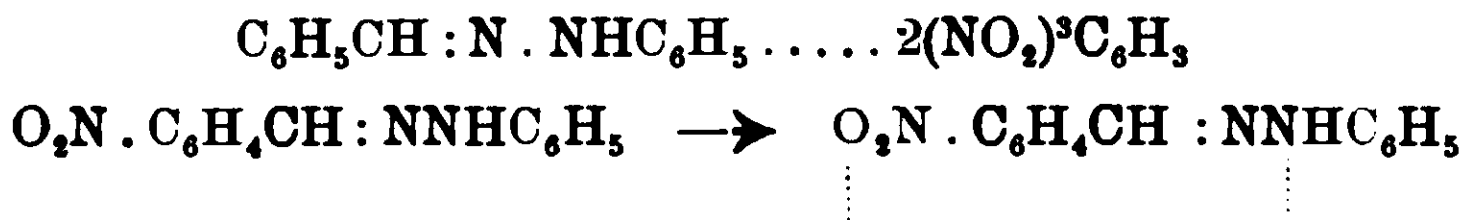
La relazione che esiste fra i nitroidrazoni su accennati ed i prodotti di addizione in questione appare subito evidente quando si pensi che i nitroidrazoni (nitrobenzilidenfenilidrazina e benzili-

(¹) Baly J. Chem. Soc. *89*, 982.

(²) R. Ciusa e L. Vecchiotti. Rendiconti R. Acc. Lincei, vol XX. I, 803.

dennitrofenilidrazina) possono, come altri composti analoghi — per esempio le nitroaniline studiate da A. Hantzsch (1) — dar luogo a dei composti d'addizione intramolecolari, la cui costituzione secondo noi è perfettamente analoga a quella dei composti d'addizione estramolecolari degli idrazoni coi nitroderivati

$$C_6H_5CH:N.NHC_6H_5 \ldots\ldots 2(NO_2)^3C_6H_3$$

$$O_2N.C_6H_4CH:NNHC_6H_5 \longrightarrow O_2N.C_6H_4CH:NNHC_6H_5$$

Ora se fosse possibile stabilire una relazione fra il numero di molecole di nitroderivato addizionate e la natura e la posizione dei radicali che sostituiscono gli atomi di idrogeno dell'idrazone fondamentale (il benzalfenilidrazone) si potrebbe avere in certo qualmodo un'idea sulla posizione dei punti di attacco delle molecole del trinitrobenzolderivato e quindi anche sulla posizione del punto di attacco delle valenze secondarie del gruppo nitrico al resto della molecola del nitroidrazone, quando si forma il prodotto d'addizione interno.

Le esperienze hanno dato i seguenti risultati:

1) Il cloruro di picrile si addiziona sempre per due molecole (come era stato già mostrato da uno di noi in una Nota precedente) a meno che non venga introdotto un gruppo nitrico nel residuo aldeidico; l'introduzione del gruppo nitrico nel residuo fenilidrazinico invece non ha lo stesso effetto: il p-nitrofenilidrazone della benzaldeide si combina con due molecole, il fenilidrazone della m-nitrobenzaldeide con una molecola di cloruro di picrile. Per ciò che si riferisce ai metilfenilidrazoni si ha che il metilfenilidrazone della aldeide benzoica si addiziona con due molecole, quello del piperonalio con una molecola di cloruro di picrile.

2) Gli altri trinitrobenzolderivati si addizionano per due molecole soltanto al benzalfenilidrazone, al cinnamilidenfenilidrazone ed al p-tolilbenzalidrazone. Tutti gli altri idrazoni, comunque sostituiti, si addizionano ad una sola molecola di nitroderivato. I metilfenilidrazoni dànno dei composti di addizione assai instabili.

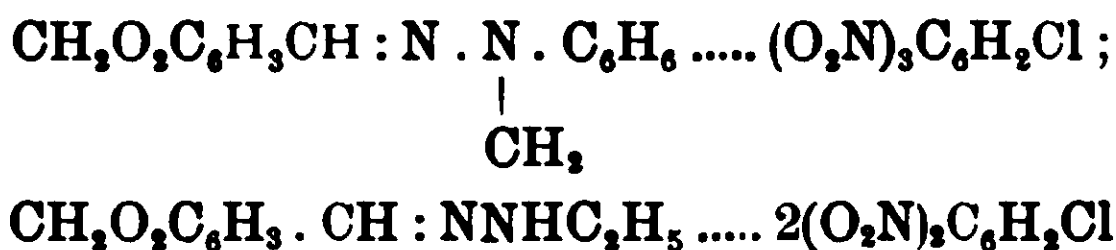
Riservandoci di tornare sopra l'argomento in una prossima Nota, da questi risultati ci par lecito concludere che con ogni probabilità, una delle due molecole di trinitrobenzolderivato, che si

(1) A. Hantzsch, Berichte *43*, 1662.

addizionano al benzalidrazone, una si attacca al resto fenilico aldeidico: infatti introducendo in esso un gruppo nitrico, il benzalidrazone, perde la capacità di addizionare due molecole di cloruro di picrile (e di trinitrobenzolderivato in genere) ed il nitroidrazone che così si ottiene addiziona soltanto una molecola di cloruro di picrile, di trinitrobenzolo ecc. ecc.; se vi si introduce un gruppo metossilico o diossimetilenico si conserva la capacità di addizionare due molecole di cloruro di picrile, ma non si addiziona più che una sola molecola di trinitrobenzolo, trinitrotoluolo, trinitrofenolo ecc. In fondo tutto ciò sta in accordo con quanto ha trovato G. Bruni, col metodo termico, che il numero di molecole di cloruro di picrile che si addiziona ad un idrocarburo aromatico è al massimo uguale al numero di gruppi fenilici contenuti nell'idrocarburo [1].

Per ciò che si riferisce alla seconda molecola di trinitrobenzolderivato si può, per considerazioni analoghe, escludere che essa si addizioni al resto fenilico idrazinico: il p–nitrofenilidrazone della benzaldeide si addiziona infatti ancora con due molecole di cloruro di picrile. Se si osserva poi che il metilfenilidrazone del piperonalio si addiziona con una molecola di cloruro di picrile, mentre il semplice fenilidrazone corrispondente si attacca a due molecole

$$CH_2O_2C_6H_3CH : N . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}} . C_6H_5 ..... (O_2N)_3C_6H_2Cl ;$$

$$CH_2O_2C_6H_3 . CH : NNHC_6H_5 ..... 2(O_2N)_3C_6H_2Cl$$

e che in generale i metilfenilidrazoni forniscono dei composti di addizione assai instabili si può dire senza tema di essere azzardati che la seconda molecola di trinitrobenzolderivato si attacca all'azoto secondario (terziario negli alchilfenilidrazoni, difenilidrazone ecc.).

a) Composti di cloruro di picrile.

Benzalfenilidrazone cloruro di picrile.

$$C_6H_5CH : N . NHC_6H_5 . 2C_6H_2(NO_2)_3Cl .$$

Questa sostanza fu già descritta nella Nota precedente [2].

Piperonalfenilidrazone cloruro di picrile.

$$CH_2O_2C_6H_3CH : NNHC_6H_5 . 2C_6H_2(NO_2)_3Cl .$$

[1] G. Bruni e E. Ferrari, Chemicher Zeitung *30*, 658.

[2] Rendiconti R. Acc. Lincei, R. Ciusa e C. Agostinelli, vol. XVI, I, 411. Gazzch. im. it. vol. 37.b, p. 4.

Benchè descritto nella Nota precedente questo prodotto fu analizzato un'altra volta

Gr. 0,1718 diedero gr. 0,2684 di CO_2 e gr. 0,0374 di H_2O.

$CH_2O_2C_6H_3CH : NNHC_6H_5 . 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ Calc. C : 42,45; H : 2,17

Trovato » 42,60 » 2,41

Aghi splendenti quasi neri fondenti a 123°.

Anisalfenilidrazone cloruro di picrile.

$CH_3OC_6H_4CH : NNHC_6H_5 . 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Anche questo è stato descritto nella stessa Nota: siccome non ne era stata fatta che una determinazione di azoto, dalla quale non è sempre lecito in queste sostanze dedurne la composizione, fu fatta la determinazione del carbonio e idrogeno

Gr. 0,1894 diedero gr. 0,3038 di CO_2 e gr. 0,0470 di H_2O

$CH_3OC_6H_4CH : NNHC_6H_5 . 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ Calc. C : 43,27; H : 2,49

Trovato » 43,74 » 2,85

Fonde a 92°.

p-Nitrofenilidrazone della benzaldeide cloruro di picrile.

$C_6H_5CH : NNHC_6H_4 . NO_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Si prepara mescolando assieme le soluzioni alcooliche concentrate bollenti dei componenti.

Gr. 0,1978 diedero gr. 0,3190 di CO_2 e gr. 0.0438 di H_2O.

$C_6H_5CH : NNHC_6H_4 . NO_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ Calc. C : 44,11; H : 2,20

Trovato » 43,98 » 2,46

Aghetti rosso-carminio fondenti a 132°.

Benzalmetilfenilidrazone cloruro di picrile.

$C_6H_5CH : N . N(CH_3)C_6H_5 . 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Si prepara come il precedente.

Gr. 0,1482 diedero cm^3 21,8 di N (30° 758 mm.)

Gr. 0,1884 diedero gr. 0,0786 di AgCl.

$C_6H_5CH : NN(CH_3)C_6H_5 . 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ Calc. N 15,81 ; Cl 10,05

Trovato N 15,91 ; Cl 10,30

Aghi rosso-scuri fondenti a 65°.

Cinnamilidenfenilidrazone cloruro di picrile.

$C_6H_5CH : CH . CH : NNHC_6H_5 . 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Descritto anche questo nella Nota precedente: ne fu fatto una determinazione di carbonio e idrogeno.

Gr. 0,2006 diedero gr. 0,3326 di CO_2 e gr. 0,0512 di H_2O.

$C_6H_5CH{:}CH.CH{:}NNHC_6H_5 . 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ Calcolato C: 45,18; H: 2.50

Trovato C: 45,21; H: 2,83

Fonde a 122-123° (1).

m-Nitrobenzalfenilidrazone cloruro di picrile.

$NO_2.C_6H_4.CH{:}NNHC_6H_5.C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Gr. 0,1504 diedero gr. 0,2588 di CO_2 e gr. 0,0408 di H_2O

$NO_2.C_6H_4.CH{:}NNHC_6H_5.C_6H_2(NO_2)_2Cl$ Calcolato C: 46,67; H: 2,66

Trovato C: 46,92; H: 3,01

Aghi rosso scuri fondenti a 98°.

Piperonalmetilfenilidrazone cloruro di picrile

$C_2HO_2C_6H_3.CH{:}NN(CH_2)C_6H_5.C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Gr. 0,1520 diedero cm³ 19,8 (29°, 759 mm.). Gr. 0,189 diedero gr. 0,0576 AgCl.

$CH_2O_2C_6H_3CH{:}NN(CH_2)C_6H_5.C_6H_2(NO_2)_3Cl$ Calcolato N: 13,95; Cl: 7,06

Trovato N: 14,19; Cl: 7,52

Aghi neri a riflessi violacei fondenti a 115°.

c) Composti con altri trinitrobenzolderivati.

Benzalfenilidrazone trinitrobenzolo.

$C_6H_5CH{:}NNHC_6H_5.2C_6H_3(NO_2)_3$.

Questo prodotto è stato già descritto precedentemente (2) come formato da una molecola di idrazone e una di trinitrobenzolo; in questi casi non basta fare soltanto la determinazione dell'azoto per decidere del numero di molecole di trinitrobenzolderivato ohe si uniscono ad una sostanza pure azotata, specialmente quando la percentuale d'azoto dell'altro componente è abbastanza elevata come in questo caso (14,3 % di N), ma bisogna farne l'analisi completa.

Gr. 0,1739 diedero gr. 0,3093 di CO_2 e gr. 0,0550 di H_2O.

		C		H
$C_{13}H_{12}N_2 . C_6H_3(NO_2)_3$	Calcolato	55,74;	H:	3,66
$C_{13}H_{12}O_2 . 2C_6H_3(NO_2)_3$	»	48,23;	»	2,86
	Trovato	48,50;	»	3,22

Aghi rosso-scuro fondenti a 134°.

(1) Nella nota precedente per errore era stato scritto 112-113° invece di 122-123°.

(2) R. Ciusa, Gazz. chim. it. *36*, 2°. Recentemente anche J. J. Sudboroug e S. H. Beard hanno descritto questo composto, Journ. Chem. Soc. *97*, 773.

Benzalfenilidrazone trinitrotoluolo.

$C_6H_5CH : NNHC_6H_5 . 2C_6H_2(NO_2)_3CH_3$.

Anche per questo composto si può ripetere quello che si è detto per il precedente.

Gr. 0,1674 diedero gr. 0,3074 di CO_2 e gr. 0,0567 di H_2O.

$C_{13}H_{12}N_2 . C_6H_2(NO_3)_2CH_3$	Calcolato	C :	56,73 ;	H :	4,02
$C_{13}H_{12}N_2 . 2C_6H_2(NO_3)_3CH_3$	»	»	49,92 ;	»	3,22
	Trovato	»	50,08 ;	»	3,78

Aghi appiattiti rosso-scuri fondenti a 84°.

Benzalfenilidrazone trinitrofenolo.

$C_6H_5CH : NNHC_6H_5 . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Vedi osservazione per i composti precedenti.

Gr. 0,1880 diedero gr. 0,3174 di CO_2 e gr. 0,0506 di HlO

$C_{13}H_{12}N_2 . C_6H_2(NO_2)_2OH$	Calcolato	C :	53,53 ;	H :	3,53
$C_{13}H_{12}N_2 . 2C_6H_2(NO_2)_2OH$	»	»	45,87 ;	»	2,75
	Trovato	»	46,04 ;	»	2,99

Aghi nero-violacei fondenti a 117°.

o-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrobenzolo.

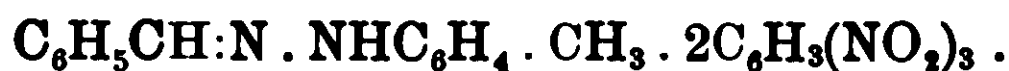
$O_2N . C_6H_4 . CH : N . NHC_6H_5 . C_6H_3(NO_2)_3$.

Gr. 0,1400 diedero gr. 0,2568 di CO_2 e gr. 0,0414 di H_2O.

$C_{13}H_{11}O_2N_2 . C_6H_3(NO_2)_2$	Calcolato	C :	50,22 ;	H :	3,08
	Trovato	»	50,02 ;	»	3,21

Aghi rosso-scuri fondenti a 132°.

Benzal-p-tolilfenilidrazone trinitrobenzolo.

$C_6H_5CH:N . NHC_6H_4 . CH_3 . 2C_6H_3(NO_2)_3$.

Gg. 0,1618 diedero gr. 0,2930 di CO_2 e gr. 0,0528 di H_2O.

$O_{14}H_{14}N_2 . 2C_6H_2(NO_2)_2$	Calcolato	C :	49,05 ;	H :	3,14
	Trovato	»	49,38 ;	»	3.62

Scagliette nere lucenti fondenti a 142°.

Cinnamilidenfenilidrazone trinitrobenzolo.

Gr. 0,1620 diedero gr. 0,2968 di CO_2 e gr. 0,472 di H_2O

$C_{15}H_{14}N_2 . 2C_6H_3(NO_2)_3$	Calcolato	C :	50,00 ;	H :	3,08
	Trovato	»	49,87 ;	»	3,28

Aghi rosso-bruno fondenti a 167°.

m-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrobenzolo.

$(NO_2)C_6H_4CH : NNHC_6H_5 . C_6H_3(NO_2)_3$.

Gr. 0,1922 diedero gr. 0,3570 di CO_2 e gr. 0,0578 di H_2O.

$C_{13}H_{11}O_2N_2 . C_2H_3(NO_2)_2$ Calcolato C : 50,22 ; H : 3,08

Trovato » 50,65 ; » 3,34

Aghi rosso-scuri fondenti a 136°.

m-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrofenolo.

$NO_2 . C_3H_4CH : NNHC_6H_5 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$

Già descritto in una nota precedente: per maggior sicurezza ne fu fatta una determinazione di carbonio e idrogeno.

Gr. 0,1858 diedero gr. 0,3309 di CO_2 e gr. 0,0523 di H_2O.

$C_{13}H_{11}O_2N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$ Calcolato C : 48,51 ; H : 2,98

Trovato » 48,57 ; » 3,07

Aghetti marrone-scuro splendenti fondenti a 118°.

m-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrotoluolo.

$NO_2 . C_6H_4CH : NNHC_6H_5 . C_6H_2(NO_2)_3CH_3$.

Gr. 0,1630 diedero gr. 0,3071 di CO_2 e gr. 0,0562 di H_2O.

$C_{13}H_{11}O_2N_3 . C_6H_2(NO_2)_2CH_3$ Calcolato C: 51,28 ; H ; 3,41

Trovato » 51,38 ; » 3,82

Aghi rossi fondenti a 105-106°.

p-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrobenzolo.

$NO_2 . C_6H_4 . CH : NNHC_6H_5 . C_6H_3(NO_2)_3$.

Gr. 0,1420 diedero gr. 0,2636 di CO_2 e gr. 0,0379 di H_2O.

$C_{13}H_{11}O_2N_3 . C_6H_3(NO_2)_2$ Calcolato C : 50,22; H : 3,08

Trovato » 50,62; H : 2,96

Scagliette rosso-soure lucenti fondenti a 144°.

Anisalfenilidrazone trinitrobenzolo.

$CH_3OC_6H_4CH : NNHC_6H_5 . C_6H_3(NO_2)_3$.

Gr. 0,1710 diedero gr. 0,3374 di CO_2 e gr. 0,0652 di H_2O.

$CH_3O.C_6H_4CH:NNHC_6H_5.C_6H_3(NO_2)_3$ Calcolato C: 54,64; H: 3,84

Trovato » 54,39; » 4,23

Aghi rosso-bruni fondenti a 113°.

Piperonalfenilidrazone trinitrobenzolo..

$CH_2O_2C_6H_3CH:NNHC_6H_5 . C_6H_3(NO_2)_3$.

Gr. 0.1620 diedero gr. 0,3139 di CO_2 e gr. 0,0540 di H_2O.

$CH_2O_2C_6H_3CH:NNHC_6H_5 . C_6H_3(NO_2)_2$ Calcolato C: 52 98; H: 3,31

Trovato » 52,84; » 3,70

Aghi quasi neri a riflessi violacei fondenti a 147°.

Benzal-p-nitrofenilidrazone trinitrobenzolo.

$C_6H_5CH : NNHC_6H_4NO_2 . C_6H_3(NO_2)_3$.

Gr. 0.1242 diedero gr. 0, 2288 di CO_2 e gr. 0.0399 di H_2O.

$C_6H_5CH:NNHC_6H_4NO . C_6H_3(NO_2)_3$ Calcolato C : 50,22 : H : 3,08

Trovato » 50,24 ; » 3,57

Aghi rossi fondenti a 164–165°.

Furono anche preparati i composti d'addizione seguenti:

benzalmetilfenilidrazone trinitrofenolo, aghi rosso-mattone; assai instabile:

piperonalmetilfenilidrazone trinitrofenolo, aghi bruni a riflessi metallici; si scompone in essiccatore;

m-nitrobenzalmetilfenilidrazone trinitrofenolo, aghi bruni; si scompone per semplice lavaggio con alcool;

m-nitrobenzalmetilidrazone cloruro di pierile, id id.

Dobbiamo inoltre ricordare che recentemente — queste ricerche erano già ultimate — J. J. Sudborough e S. H. Beard nelle loro ricerche sui prodotti d'addizione delle amine coi nitroderivati, hanno descritto oltre ad alcuni prodotti d'addizione descritti in questa Nota i composti: *acetofenonfenilidrazone trinitrobenzolo*

$C_6H_5.C(CH_3) : NNHC_6H_5 . 2C_6H_3(NO_2)_3$

e *acetonfenilidrazone trinitrobenzolo* $(CH_3)_2C:NNHC_6H_5.C_6H_3(NO_2)$. [1]. la cui composizione sta in perfetto accordo con quella dei composti descritti da noi.

Bologna — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Sui nitroderivati aromatici
Nota III di R. CIUSA.

Giunta il 26 febbraio 1912

In una Nota precedente sullo stesso argomento io avevo fatto osservare che era necessario risolvere la questione se fra le due proprietà più importanti dei nitroderivati aromatici — quella di essere in solventi dissocianti dissociati e quella di fornire prodotti d'addizione — vi fosse o no una relazione [2].

[1] Journ. Chem. Soc. *97*, 773.

[2] Rendiconti Reale Accademia dei Lincei, vol. XVIII, 2° sem., pag. 64)

Come recentemente A. Werner ([1]) ha fatto osservare, il trinitromesitilene, che in soluzione formica non è affatto dissociato ([2]) si scioglie nella dimetilanilina, dietilanilina ed anilina con colorazione gialla: qualche cosa di simile io ho osservato colla difenilamina. Quest'ultima sostanza scioglie a caldo il trinitromesitilene con colorazione rosso-aranciata ([3]). Tatto ciò evidentemente porta ad ammettere che il trinitromesitilene sia capace di fornire dei composti di addizione benchè assai labili. Si può concludere quindi che tra la proprietà dei nitroderivati aromatici di poter essere dissociati e quella di fornire dei prodotti d'addizione non pare vi sia alcuna relazione,

A. Werner inoltre nel suo interessante lavoro fa vedere come il tetranitrometano sia capace di fornire dei prodotti d'addizione, più o meno intensamente colorati, con tutte le sostanze che ordinariamente si addizionano ai nitroderivati aromatici, non solo, ma anche con tutte le sostanze non sature in generale ([4]).

Questo fatto è per la conseguenza dei prodotti d'addizione dei nitroderivati di importanza capitale, perchè il tetranitrometano non può addizionarsi altro che per valenze secondarie secondo lo schema

$$(NO_2)_3CNO_2 \ldots\ldots\ldots X$$

dove X rappresenta o un'amina od un idrocarburo aromatico, un idrazone, ecc. ecc.

Ciò porta a considerare i composti d'addizione dei nitroderivati alla stessa stregua dei sali complessi della chimica inorganica: in altre parole i prodotti d'addizione sarebbero i composti complessi organici ([5]).

Secondo quanto ho detto più sopra era naturale che io ricercassi se il tetranitrometano sia, in solventi dissociati, dissociato o no: *a priori* non si può fare alcuna previsione. Da una parte si ha per i nitroderivati l'indipendenza su ammessa tra la proprietà

([1]) Berichte, *42*, 4324.

([2]) G. Bruni. Gazz. Chim. It., *30*, 2° pp. 76, 317; *34*, 2°, pag. 479.

([3]) A freddo la colorazione sparisce.

([4]) A. Werner, loc. cit. Vedi anche J. Ostromisslensky, Berichte, *43*, 197.

([5]) Vedi a questo proposito H. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, pag. 56. Leipzig (V. S. Hirzel) 1911. A. Werner, loc. cit.. pag. 4327.

di addizionarsi e quella di essere dissociati; dall'altra si ha, come io ho dimostrato (l. c.) che per poter essera dissociato non è necessario nel nitroderivato la presenza di nn atomo di idrogeno mobile, ma basta la presenza di un gruppo nitrico in posizione *orto* rispetto ad un altro gruppo nitrico.

Dai numeri qui sotto riportati si vede che il tetranitrometano in soluzione formica non è affatto dissociato:

C	Δ	M(K = 27,7)	Calcolato $C(NO^2)^4$
0,734	0,106	192	
1,75	0,245	198	196
5	0,625	222	

Questo fatto una volta di più porta ad una completa indipendenza fra la proprietà dei nitroderivati di addizionarsi e di poter esser dissociati.

Bologna. Istituto Chimico della R. Università.

Sul comportamento di Perclorati e Clorati, Nitrati e Nitriti in alcuni esperimenti di Chimica Biologica e sul potere riducente de' tubercoli radicali delle Leguminose (es. VICIA FABA.)

Nota di ALVISI U. ed ORABONA M.

Lo scopo di questo lavoro [1] può dal suo titolo apparire un po' complesso, ma conviene considerare che abbiamo voluto contemplare differenti punti della scienza chimica in qualche relazione tra loro, come si vedrà dallo svolgimento del lavoro stesso, che in sostanza va considerato come un modesto contributo per chiarire ancora di più la natura de' corpi su indicati [2].

[1], che fu iniziato e per la maggior parte eseguito dalla fine d'agosto al 15 otlobre 1909. ritoccato nel settembre 1910 e attualmente riveduto.

[2] Bibliogrofia in special modo contemplata:

a) Chimica Agraria - di I. Giglioli - Napoli - E. Marghieri - 1902

b) Tr. de Chimie Agricole par P.P. Déhérain - Paris - Masson etc. 1902

c) Sulla presenza di fermenti zimici ossidanti nelle piante fanerogame -

A

Osservazione sui clorati e perclorati.

L'anione Clorico — ClO^3 non ha la stabilità del Perclorico —ClO^4. Dati fisici e chimici numerosi confermano questo fatto. Ad accrescere il numero delle esperienze *ad hoc* e per eventuale con. ferma o denegazione o limitazione della tesi su indicata abbiamo eseguite una serie di prove non mai prima specificamente tentate nei modi da noi seguiti.

1°.

Azione di Enzimi sul Clorato e Perelorato di Potassio.

Gli Enzimi adoperati sono stati Pepsina, Papaina e Diastasi.

Loro provenienza: dalla fabbrica di Th. Sohuchardt (Goerlitz).

Il clorato e perelorato di potassio erano assolutamente puri, cioè privi di cloruri etc. e il perelorato privo di clorati e furono adoperati in soluzione acquosa ad un titolo non mai maggiore del 2 °/₀₀.

Circa il modo di sperimentare: Gli Enzimi o in soluzione acquosa ad un titolo non maggiore del 5 °/₀ o solidi (e in tal caso da gr. 0,50 ad 1 per 20 a 50 c. e. di soluzione salina alogenata, si mescolavano in provette di vetro tarate a tappo smerigliato) del contenuto da 50 a 100 e. e. agitando ripetutamente e lasciando a se per uno o due o al massimo 6 giorni - Sul liquido filtrato si ricercava il cloro (come ClX) con acido acetico ed acetato di ar-

Nota di N. Passerini. Nuovo Giornale Botanico Italiano - Voi. 6. Firenze - 1899 - pag. 296.

d) I metodi più recenti di utilizzazione deli'azoto atmosferico per l'Agricoltura - Memoria di G. Leoncini - Pisa - Tip. Succ. Nistri 1908.

e) Chimica Medico Farmaceutica, etc. di P. Spica - Vol. 1. Chim. Inorg. Feltro - Tip. Castaldi - 1896, pag. 194. e seg.

f) Sul comportamento dei clorati, perclorati, etc. verso le sostanze riduttrici - Nota del Prof. Dioscoride Vitali - Boll. Chim. Farm. 1910 - Voi. 49; pag. 301.

g) Sui bacterii delle Leguminose - Prof. Gino De Rossi dell'Istituto Agrario di Perugia - 1910,

Furono inoltre consultate la Biochimica di Czapek, la micologia tecnica di Lafar, ed il Trattato di Chim. Vegetale ed Agraria del Soave, ultima edizione.

gento - Si operò sempre di confronto e in condizioni possibilmente uguali con acqua, clorato e perelorato in modo che per ogni saggio si avevano di fronte tre esami:

Aq. ed Enzima - Clorato ed Enzima - Perclorato ed Enzima.

Durante gli esperimenti la temperatura oscillò da 21 a 24°.

Senza riferire circa le numerose esperienze fatte citiamo per brevità qualche tipo di miscela adoperata.

Enzima al 3 % di soluz. c. c. 20 : sale alogenato al 2 ‰ c. o. 20.

Enzima al 5 % di soluz. e. c. 20; sale alogenato al 2 ‰ c. c. 50.

Enzima gr, 0,50 di soluz. e. c. 20: sale alogenato al 2 ‰ e. c. 20.

Enzima gr. 1 di soluz. c. c. 20; sale alogenato al 2 ‰ c. o. 50.

A complemento delle esperienze si elevò talvolta la temperatura portando il saggio in stufa fino a 30° - poi fino a 50 60° cioè fino a rendere *inerte* l'Enzima.

Conclusione.

Dall'insieme de' saggi fatti è risultato che soltanto la soluzione del clorato ha dato la reazione del cloruro e vistosamente [1] in altri termini soltanto l'anione clorico in queste condizioni è stato ridotto.

(Si volle poi operare con soluzione al 3 ‰ di perclorato d'ammonio e si constatò che fino alla temperatura di 30° non c'era riduzione evidente) [2].

II.

Azione del Pennicilium glaucum su $KClO^3$, $KClO^4$ al 2 ‰ (e NH^4ClO^4 al 3 ‰).

È noto che le *muffe* hanno potere riducente.

Scegliemmo per i nostri esperimenti come fungo-muffa il Pennicilium, le cui colonie ottenemmo facilmente lasciando a sè all'aria colla d'amido di frumento. L'esperimento fu eseguito in condizioni uguali di paragone con acqua distillata, oon soluzione

[1] La Pepsina conteneva tracce di cloro; si tenne conto di questo fatto nel saggio di confronto,

[2] Il perclorato d'ammonio (della fabbrica di Vallorbe della Società Elettrochimica di Parigi) era anch'esso purissimo, cioè privo di clorati e cloruri.

di clorato e di perclorati e durò otto giorni alle temp. variabili da 21° - 22° - 23°.

Le soluzioni di sali alogenati erano poste in bicchieri a calice o in beker e con esse si poneva a contatto la muffa.

Come reazione - neutra poi lievemente acida all' acqua e nel perclorato: neutra poi lievemente alcalina nel clorato.

Come vistosità di cultura. Piccola nel clorato, vistosa nel perclorato di potassio e nell'acqua

Infatti:

a) Su 5 c. c. d'aq. 5 ciuffi di colonie si sono andati ingrandendo.

b) Su 5 e. c. di clorato 4 ciuffi di colonie hanno diminuito di spessore e di diametro.

c) Su c. c. 5 di $KClO^4$ 8 ciuffi di colonie si serbano un po' di tempo poi aumentano.

Il saggio finale. Diluendo con 10 c. c. d'aq., agitando, filtrando ed aggiungendo al liquido filtrato 1 c. c. d' ac. nitrico conc. ed 1 c. c. di soluz. di $AgNO^3$ al 10 $^0/_0$, od operando in condizioni uguali per i differenti saggi, si constatò reazione *vistosa* per il clorato, *nulla* per l'acqua e per il perclorato di potassio. Siccome in questi saggi la muffa prelevata era inevitabilmente aderente ad un po' di colla d'amido, (la quale colla ad un saggio preliminare aveva presentato reazione riducente su soluzione di clorato) si volle assolutamente prescindere dalla colla e si lavorò con le sole *spore riproduttive* della muffa, cioè prive delle spore del conidio e prive del basidio, operando così: Accanto alle muffe in altri recipienti, posto il tutto sotto ampia campana di vetro e in modo che l'aria circolasse per il trasporto delle spore, si misero le soluzioni di clorato, perclorato ed aq. in modo che non ci fosse più contatto con la colla. Ora le spore vegetarono sull'aq. e sul perclorato con la stessa attività e rimasero sfinite sulle soluzioni di clorato. Circa poi all'azione del pennicilum sul NH^4ClO^4 al 3 $^0/_{00}$ evidentemente azione c'è stata, benchè molto tenue; infatti avendo preso 100 c. e. di soluz. di NH^4ClO^4 si ebbero dopo precipitazione con $AgNO^3$ o relativo dosamento gr. 0,02025 di AgCl, donde Cl = 0.00946, ciò che indica una tenue riduzione. Il risultati di questi esperimenti rappresenta la media di due prove paragonabili.

Conclusione.

Le muffe, preso come tipo il Pennicilium agiscondo in modo riducente: non sfasciano l'anione perclorico, quando è legato al catione potassio e sembrano avere un'azione quando è legato al catione NH^4. Viceversa agiscono energicamente sull'anione clorico.

III.

Esperienze con piante di fava su soluzioni di $KClO^3$ e $KClO^4$ al 2 per mille e di NH^4ClO^4 al 3 per mille.

In questi esperimenti si cercò il più possibile di eliminare l'azione del terreno, in modo che fossero di fronte soltanto il sale alogenato e la pianta, le cui radici furono previamente accuratamente lavate in modo che i peli radicali venissero il più possibile privati della terra aderente, ciò che si otteneva sottoponendo ad un filo di acqua corrente con una certa pressione e sfregando lievemente, poi lavando ripetutamente con aq. distillata.

Si adoperarono piante:

I. — O munite di fusto, foglie e fiori (cioè intere).

II. — O soltanto di radici e fusto, fino al collo (o nodo) radicale.

I campioni erano messi a contatto col liquido: o in cilindri di vetro (quali si adoperano per le prove culturali) o in bicchieri a calice o in beker, in modo che l'immersione non sorpassasse o di poco il nodo radicale.

Si teneva conto del comportamento della pianta e della reazione che assumeva il liq. culturale. Gli esperimenti erano guidati di confronto con aq. pura e si aveva cura di scegliere pianticelle il più possibile paragonabili tra loro o assortite in modo che il paragone si potesse fare nel modo più sincero, specie per la po-

Dopo qualche giorno accanto a qualche colonia di Pennicilium c'era qualche macchia rossa. E' noto che: quella colorazione rossa trovata nella cultura delle muffe in amido è dovuta a un' *ascomiceta corpoasceo* appartenente alla famiglia delle *ipocreacce* in cui sono compresi funghi parassiti e saprofiti. La colorazione in rosso è dovuta ai *peritecì* che hanno una tinta rosso viva. Le muffe invece sono *ascomiceti corpoascei* appartenenti alla famiglia delle *perisporiacee* Di queste muffe intendo gli *aspergillus* e i *pennicilium* etc.

stuma ricerca del cloro (come cloruro) nel liquido (rimasto dopo l'esperimento) e accurata filtrazione di esso. Spesso il cloro venne anche *dosato* (per pesata) allo stato di AgCl, precipitato con $AgNO^3$ in presenza di HNO^3. Prima di procedere a questa operazione finale spesso si credè necessario evaporare il liquido e riprendere il residuo con MgO, calcinare, poi acidificare etc. secondo i metodi noti. In alcuni esperimenti i tubercoli radicali vennero lasciati intatti, in molti altri invece vennero *punti* in modo che fiorinscisse un po' di liquido e vi potesse penetrare l'aq. Spesso si operò con un sistema misto. Si notò il tempo che la pianta impiegava a morire, la temp. etc.

Citiamo *per brevità in nota* il metodo eseguito e i risultati ottenuti riportando alcuni esperimenti sui molti fatti [1].

Abbreviazioni: Descrizione della pianta prima, durante e dopo l'esperimento (*Exp.*) e condizioni accessorie.

P peso in grammi. *L* lunghezza in cm. *F* numero delle foglie *Ap* n. degli apici vegetativi. *Fi* n. dei fiori. *Rad.* altezza delle radici. *Reaz.* reazione del liquido culturale. *T* tempo, espresso in giorni per cui durò l'esperimento fino alla morte della pianta. *Temp.* temperatura durante l'exp. *A* aspetto della pianta durante l'exp. *Pat.* patina, formatasi alla superficie del liquido culturale. *Pα* peso della pianta dopo l'exp. *C* caratteri del liquido culturale rimasto, filtrato.

[1] *Saggi in cilindri di vetro.* 100 cc. di soluzione.

α) Con $KClO^4$:

P 44; *L* 52; *F* 30; *Ap* 2; *Rad.* 15; *Reaz.* sempre molto alcalina; *T* 5; *Temp.* 19, 18, 17°; *A* l'avvizzimento delle foglie cominciò dopo *T* 4; *Pα* 31 (s'intende lasciata asciugare come prima); *C* cc. 68 giallastro, odore fetido; Cloro soltanto in tracce come (cloruro) *Pat.* dopo *T* 5 erta 1 mm. e molto più alcalina del liq. come accadeva anche con gli altri liq. culturali e con muffe biancastre.

β) Con $KClO^3$.

P 55; *L* 53; *F* 45; *Ap.* 2; *Rad.* 18 (il fusto quadrangolare di 7 mm. di lato, come nel caso precedente); *T* 6; *Temp.* c. s.; *Reaz.* più alcalina che nel caso precedente; *Pα* 38,50; *C* 64, fetido, meno torbo che in α.

β') Con $KClO^3$.

P 31; *L* 51; *F* 20; *Ap.* 1; *Rad.* 12 (fusto quadrangolare di 7 mm. lato); *Temp.* c. s.; *T* 7; *Reaz.* alc. *Pat.* mm. 1 ½; *Pα* 29,50; *C* meno fetido che in α e di aspetto migliore di α, giallastro.

Tanto β quanto β' hanno dato (a differenza di α) reazione vistosa col sale d'argento.

γ) Con NH^4ClO^4 al 3 per mille (in confronto con Aq.)

Su due pianticelle: *L* 11; *F* 8; *Ap.* 1; *T* 12. *Temp.* 21, 19, 19°; *Reaz.* sempre alc. *C* tracce nel saggio con aq. di cloro certamente contenuto nella pianta; netta presenza del cloro (ClX) nel saggio con Perclorato.

δ) *In bicchieri a calice.* (da 250 cc.) (con radici a parte del fusto fino al collo radicale). L'immersione completa per le radici. Liquido 100 cc. Si

Conclusioni.

a) Sembra che la vita della pianta sia più compromessa in soluzione di $KClO^4$, che non nell'*acqua*, ciò che giustificherebbe *in piccolo* l'opinione di chi ritiene che le lievi quantità di $KClO^4$ nel nitrato di soda naturale possano riuscire dannose alla vita della pianta.

b) Il clorato in principio deleterio, si è mostrato poi più favorevole. Crediamo che ciò non dipenda dalla sua riduzione a cloruro quanto al suo potere, sia pur lieve, disinfettante cioè antiputrido.

c) Quando l'anione $-ClO^4$ è legato al catione NH^4 (a differenza di quando è legato al catione K) sembra che si sfasci per reazione interna.

Accadrebbe (ci si perdoni il paragone un po' azzardato) quello che accade del perclorato d'ammonio per azione del calore o sotto l'azione dello choc provocato dal fulminato di mercurio. Qui siamo in presenza di sostanza organiche e organizzate e viventi — di sostanza riduttrici. — Uno di noi fin dal 1895 [1] aveva proposto la NH^3ClO^4 in materiali esplodenti.

Saggio qualitativo per il cloro in δ. Tracce in aq. e nettamente in perei.

Saggio quantitativo per il cloro in δ. In 100 cc. filtrati.

1° per aq. AgCl ottenuto gr. 0,0115; quindi Cl 0,0049
2° per perei. » » » 0,0300; » Cl 0,0906

È evidente ohe l'anione $-ClO^4$, legato al catione NH^4 viene ridotto a Cl.

Citiamo un altro esempio in nota.

operò di confronto con l'aq. — *T.* 6; *Temp.* 2i, 20, 19; *Reaz.* sempre alc. *Pat* fino a 2 mm. in aq., meno in Perci. Aspetto: liq. torbido mucilagginoso specie in fondo in aq. meno in Percl. Odore fetido in aq. meno in Percl. Annerimento più rapido e diffuso in aq. e meno in Percl, *Pa* 14 a 16.

[1] *U. Alvisi.* — Nota sui nuovi esplodenti italiani di sicurezza, la Cannel e la Manlianite (dalla Riv. e la Chimica Ind. anno IV. 1902 Torino).

IV.

Circa l'azione riduttriee de' tubercoli radicali di Fava su $KClO^3$ e $KClO^4$ al 2 $^0/_{00}$ e su NH^4ClO^4 al 3 $^0/_{00}$.

I tubercoli vengono accuratamente (evitando di romperli) staccati dalle radici e lavati più volte con acqua distillata, poi prosciugati tra carta bibula e messi in opera. Al *taglio* si presentano alle carte reattive *acidi* per quanto concerne la capsula o involucro (reaz. generale delle piante) e nettamente *alcalini* per quanto concerne il contenuto liquido, che *ben presto* all'aria annerisce per ossidasi. L'*ossidasi* è determinata dall'azione dell'aria e anche per *zimasi* cioè per fermenti zimici ossidanti.

Il Passerini (nota citata) operando come reattivo con estratto alcoolico di resina di Guaiaco, constatò per la Vicia Faba: reazione debolissima ma rapida per le radici; debole ma rapida per i tubercoli radicali; nulla per il fusto e le foglie. Al microscopio: il liquido si presenta ricco di *bacteri* di forma ovoidale o isolati o in coroncine o nel momento della riproduzione per scissione.

Si operò nelle seguenti condizioni:

α Tuberboli interi immersi o in acqua o in soluzioni de' sali suindicati.

β Tubercoli pestati immersi per confronto in acqua o ne' sali suindicati.

γ Tubercoli pestati con sabbia e adoperando il liq. ripreso con aq. c. s. in bicchieri a calice coperti con sola lastra di vetro o in provette a tappo smerigliato, agitando di frequente.

ε) Si adoperano 100 cc. di liq. e s' immergono il fusto e le radici c. s. in modo che fuoresca circa $^1/_4$. La pianta donde fu tolto il campione era fiorita. *T* 11; *Temp.* variabile 21, 28, 19, 18°. L'esperimento si fece di confronto con aq.; Clorato e perclorato di potassio; *Reaz.* alc. specie nella *Pat.* L'annerimento e la putrefazione furono più pronunziati nell'aq. e nel percl. che nel clorato. *P.* aq. 4 fusti cou rad. gr. 16. Clor. id. gr. 14. Percl. id. gr. 12.

Saggio quantitativo. — Si operò su 70 cc. del liq. filtrato.

Per aq. -	AgCl otten.	=	gr. 0,0225,	donde Cl trov.	=	gr. 0,0072,	cioè	gr. 0,0078	%
Per $KClO^3$-	»	=	» 0,0950,	» »	» =	» 0,0315,	»	» 0,0336	»
Per $KClO^4$-	»	=	» 0.0135,	» »	» =	» 0,0044,	»	» 0,0047	»

È evidente lo stacco per il clorato; in qnanto poi al lieve eccesso di cloro trovato nell'aq. più che nel perc'. si spiega tenendo presente che la pianta poteva in questo caso contenere dei cloruri.

Si notava, secondo il solito, la reazione del liquido; il tempo per cui si faceva durare l'esperimento ecc. e sul liquido filtrato poi si ricercava o si dosava il cloro col sale di argento, cioè il cloro contenuto come cloruro. Delle molteplici esperienze fatte riportiamo in nota qualche esempio.

Conclusione.

È evidente dai dati su riferiti che l'anione — ClO^4 legato al catione K è più stabile di quando è legato al catione NH^4, il quale entra evidentemente in azione sfasciandosi per reazione interna (come nel caso delle miscele esplosive di cui formi eventualmente la base).

Riguardo all'azione — ClO^3 esso, come sempre, si dimostra instabile.

I. Tubercoli gr. 12 per Aq.; $KClO^4$; NH^4ClO^4 cc. 200.

Temp. media 19°; T. 6; Reaz. fortemente alcalina in tutti e tre i saggit. Vapori alcalini; i liquidi filtrati di colore paglierino, presto annerentesi all'aria.

Riguardo al cloro (come cloruro): tracce in tutti, ma più pronunziate per NH^4ClO^4 tanto è vero che, per questo, erano dosabili.

II. Con tubercoli pestati (senza filtrare). Su 100 cc. di Aq. $KClO^3$, $KClO^4$, NH^4ClO^4. In bicchieri a calice.

P. 6,25; T. 6; Temp. 19°, 18°, 17°. Reaz. alc. specie in Pat.; vapori alc.; odore fetido salvo nel clorato.

Riguardo al cloro (come cloruro): si riscontrò in tutti, evidentemente perchè il tubercolo già ne conteneva, però la quantità maggiore si riscontrò nel saggio del clorato. Ecco il saggio *quantitativo* riguardo al cloro:

Avendo preso per ciascun campione 70 cc. di liq. filtrato si ottennero:

Per							
Per	Aq.	RgCl gr.	0,0065	quindi Cl	0,0022	per cento	
»	$KClO^3$	» »	0,0295	» »	0,0099	»	»
»	NH^4ClO^4	» »	0,0100	» »	0,0065	»	»
»	$KClO^4$	» »	0,0085	» »	0,0030	»	»

III. Con liq. ottenuto dai tubercoli pestati in presenza di sabbia silicea pura e da essi filtrato. Si operò in eguali condizioni con Aq. gr. 25 e con tubercoli: P. 10. Cosi ottenuto il soluto se ne presero cc. 20 e si mescolarono con 50 cc. di: Aq.; $KClO^3$, $KClO^4$ e NH^4ClO^4, in provette a tappo smerigliato agitando spesso.

T. 6, Temp. 21°, 23°, 22°. Reaz. sempre fortemente alcalica. Aspetto da bruno a bruno verdastro. Alla ricerca del Cl. (come cloruro), dopo filtrazione del lieve deposito formatosi, con HNO^3 e $AgNO^3$ su parti aliquote uguali (50 cc.), si ebbe reazione nulla quasi per Aq.; lievissima per $KClO^4$; più intensa per NH^4ClO^4 e senza paragone *vistosa* pes $KClO^3$.

B

Osservazioni sui nitrati e nitriti.

Sono note le relazioni che (in base alla legge quasi generale) esistono tra elementi di gruppi differenti del sistema periodico quando hanno la stessa forma di combinazione — per es. tra il cloro e l'azoto nelle forme ossigenate dalla *mono* alla *penta* — quindi tra clorati e nitrati etc., cioè tra l'anione — ClO^3 e l'azione — NO^3 etc.

Noi pensammo anche che come per il cloro si arrivava anche al semplice tipo idrogenato HCl, così per l'azoto si sarebbe potuto arrivare al semplice tipo idrogenato NH^3 per azione riducente del contenuto de' tubercoli radicali delle leguminose (presa questa volta come esempio la Vicia Faba — quella settembrina — perchè su questa sperimentammo).

Come furono portati gli esperimenti risulta dalle qui annesse note.

Le *abbreviazioni* c. s. Le *notazioni*: Aq., ito, ato indicano rispettivamente i saggi fatti con acqua sola; con nitrito; con nitrato. Tanto il KNO^2 quanto il KNO^3 erano in soluzione al 3 per mille.

α) Esperienze in calice con fusto radicale immerso quasi sino al nodo radicale con tubercoli parte punti e parte no in 100 c.c. di soluzione.

T 13; Temp. 21°, 20°, 19°; P. circa 13; Reaz. sempre alcalina ma più nell'*ito* e specie sempre nella Pat; A. le parti fuori uscenti anneriscono presto le interne serbansi più, con formazione di muffe d'un'altezza dal fondo circa la metà dei bicchiere: *ito* rosso bruno, gli altri giallo-verdastri. C. i liq. ricuperati dopo tolte le radici (95 cc. Aq. — 94 per *ito* ed *ato*) si filtrano attraverso carbone animale previamente lavato e per i saggi chimici si opera come nei casi appresso.

β) Esperienze in cilindri con due piante fornite di fusto, foglie, radici con fiori e qualche getto floreale, con tubercoli parte punti e parte no in 200 cc. di soluzione. T. 13; Temp. 21°, 20°, 19°; Reaz. sempre alcalina ma più in *ito*; Pat. lieve in tutti. Il materiale per Aq. constava di due piante, una lunga cm. 48 di cui 17 per le radici, senza fiori, e un'altra lunga cm. 40 di cui 12 per radici con 5 fiori grandi ed altri piccoli. A. normale. Al 1° ottobre cioè dopo 4 giorni, la pianta piccola avvizzita, l'altra regge ancora per due giorni. Il materiale per *ito* constava di duc piante: una lunga cm. 50 di cui 13 per radici con 5 fiori grandi e parecchi piccoli l'altra cm. 40 di cui 10 per radici con 3 fiori grandi ed altri piccoli. Dopo 10 giorni, ambedue morte. Le foglie, numerose per entrambe, annerirono ben presto. Il materiale per *ato* constava di una pianta lunga cm. 48 di cui 12 per radiei con 6 fiori e

Conclusioni.

Quell'importante laboratorio, ohe per simbiosi, fissa l'azoto atmosferico e lo porta nel plasma cellulare, quello stesso può trasformare l'azoto nitrico in nitroso poi in ammoniaca; quindi non è impossibile che in certe condizioni l'azoto nitrico de' concimi (per es. del nitrato di soda) venga, diciamo così retrogradato fino ad ammoniaca. Tutto il rovescio della storia della nitrificazione. Uno di noi fece per lettera all'illustre prof. I. Giglioli un cenno sul risultato delle esperienze di riduzione de' nitrati e nitriti per azione de' tubercoli radicali di Fava, chiedendo se prima d'ora questo punto fosse stato sperimentalmente contemplato. Ed ecco come gentilmente [1] con lettera, datata da Pisa il 2 gennaio 1910, l'illustre scienzato risponde: «Per quanto io so l'argomento dell'azione riducente delle nitragine non sarebbe stato trattato in modo speciale, e credo che valga la pena di studiar la questione».

Che si possa arrivare ad una completa *denitrificazione*?

I nostri esperimenti non sono arrivati fino a questo punto anche per le difficoltà di sperimentare in questo senso in laboratorio.

Jesi, Laboratorio Chimico — Lavoro eseguito nel R. Istituto Tecnico — 14 ottobre 1911.

di un'altra consimile. Dopo 10 giorni, tutte morte. Le foglie erano da 12 a 13 per tutte. A. il liquido per l'*ito* è più bruno di tutti.

C. I saggi chimici furono fatti sempre di confronto quindi prendendo anche quantità uguali di liquido.

1. Ricerca dell'HNO^2: con H^2SO^4 concentrato, saggiando i vapori con la carta amido-iodurata: tanto l'*ito* quanto l'*ato* diedero reazione, specie l'ultimo.

2. Ricerca dell'NH^3: *a*) con *idrato sodico* a caldo: tutti svolsero una base volatile, meno di tutti Aq; *b*) con il *liq. di Nessler*, dopo previo trattamento con idrato e carbonato sodico. Aq. diede debolissima reazione, la quale fu vistosa per l'*ito* e molto più per l'*ato*.

γ) Esperienze con liq. filtrato dai tubercoli accuratamente lavati e pestati con sabbia pura, in provette a tappo smerigliato.

A. 5 cc. di liq. filtrato erano aggiunti 5 d'Aq.
» 5 » » » » » 5 KNO^3 al 3 ‰
» 5 » » » » » 5 KNO^2 » »

Si lasciò il saggio a sè per 5 giorni. Temp. 19°-18°.

Si decolorò, secondo il solito, il liquido che era bruno e si ricercò l'NH^3 c. s. e si ottennero gli stessi risultati.

[1] E di tal gentilezza Gli siamo gratissimi.

Sopra due scaturigini di gas infiammabile scoperte nel territorio di Pisa.

Nota di TORQUATO GIGLI.

(Giunta il 14 marzo 1912).

In due perforazioni eseguite da poco tempo nel terreno quaternario, che forma l'attuale pianura pisana con l'intento di trovare acqua, furono scoperte invece due notevoli scaturigini di gas infiammabile che vanno aggiunte alle già note, e che meritano l'attenzione dei geologi e dei chimici.

Una, la prima, fu trovata nel 1906 a chilometri 3 a levante di Pisa, difaccia alla Villa Tozzini nel territorio di Ghezzano, ove, giunta la trivella alla profondità di metri 24,70, proruppe dal foro un violentissimo getto di un gasse, che con poca cautela venne acceso, e che innalzò le fiamme all'altezza di oltre 10 metri, minacciando d'incendio la Villa.

Questo gasse, ora guidato entro apposita tubatura, come si fa per il gasse illuminante, viene distribuito alla villa e alla casa colonica per il riscaldamento e per l'illuminazione.

La seconda scaturigine fu trovata nella scorsa primavera a circa tre chilometri dalla città vicino all'acquedotto mediceo in un fondo del Sig. Cav. Antonio Altini, denominato "Le Fornaci", alla profondità di 18 metri dal suolo. Il gasse anche qui irruppe violento, con una tensione di circa due atmosfere.

Questo gasse ha odore, che rassomiglia a quello del gasse illuminante, ma più debole; se, facendolo uscire da un piccolo orifizio, si accende in modo da avere una fiammella di circa mezzo centimetro, questa apparisce di un colore violaceo pallido, e non è affatto luminosa. Se si aumenta la pressione e si lascia che la fiamma si allunghi sino a un pajo di centimetri o più, essa apparisce incolora nel centro, violacea al margine in basso, e solo leggermente luminosa all'apice.

L'analisi, eseguita col metodo di Hempel, mi ha dato i risultati che seguono, e che rappresentano la composizione di 100 volumi.

Anidride carbonica CO_2	3,9
Idrocarburi pesanti C_nH_{2n}	0,9
Ossigeno	1,3
Ossido di carbonio CO	0,5
Metano CH_4	80,7
Etano C_2H_6	5,9
Azoto	8,0

Questo gas ha dunque grande rassomiglianza col gasse illuminante, dal quale differisce per la mancanza di idrogeno libero e per la scarsezza degli idrocarburi ricchi di carbonio, scarsezza che spiega la mancanza di luminosità della fiamma.

Esso serve benissimo per il riscaldamento come il gasse illuminante ordinario; e con le reticelle Auer serve benissimo anche per l'illuminazione.

Occorre ora di misurare di quando in quando la sua tensione, affine di vedere se essa rimane sensibilmente costante. Se, dopo più determinazioni ripetute a intervalli abbastanza lunghi di tempo, la tensione non accennasse a diminuire, questo gasse rappresenterebbe una sorgente pregevolissima di energia.

Pisa Febbraio 1912.

I fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari. V. — Miscele ternarie con una lacuna di miscibilità allo stato liquido e una allo stato solido.

Memoria di N. PARRAVANO e G. SIROVICH.

In precedenti lavori [1] ci siamo occupati dei fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari con una lacuna di miscibilità allo stato solido, sia che la lacuna si manifesti nella sua forma più semplice che abbiamo chiamata col nome di lacuna semplice, sia che essa comprenda in sè un triangolo dei solidi e si manifesti quindi sotto la forma da noi chiamata di lacuna composta.

[1] Gazz. Chim. Ital. *41*, I, 417-454; 478-490; 569-621; 621-645 (1911).

Abbiamo anche visto che i diversi sistemi ternari studiati sperimentalmente presentano le caratteristiche da noi dedotte teoricamente per i singoli casi.

Tratteremo ora del caso in cui si abbiano contemporaneamente una lacuna semplice allo stato solido e una allo stato liquido, le quali però non interessino i lati del triangolo delle concentrazioni, e dalle diverse forme delle superficie ζ, nonchè dalle rispettive posizioni che queste assumono col variare della temperatura, dedurremo i fenomeni di cristallizzazione. In seguito vedremo come i fenomeni si modifichino quando la lacuna allo stato liquido e quella allo stato solido vadano ad interessare i lati del triangolo delle concentrazioni.

Per le necessarie premesse rimandiamo alla nostra precedente discussione. Solo dobbiamo far notare che, nel caso presente. oltre alla superficie ζ_s anche la superficie ζ_l non si presenta costantemente concava, e quindi esiste una serie di piani, che, pur mantenendosi al di sotto della superficie ζ_l la toccano in due punti (punti coniugati).

Similmente quindi a quanto si è detto quando si trattava della unica lacuna semplice allo stato solido, esiste in questo caso una superficie rigata, che diremo superficie binodale di liquido, la quale tocca la superficie ζ_l lungo una linea binodale che diremo pure di liquido.

La superficie binodale di liquido, analogamente alla superficie binodale di solido, è formata da una parte rigata la quale si raocorda ai due piani limiti tangenti, nei punti limiti della linea binodale di liquido, alla superficie ζ_l.

Anche nella discussione che stiamo per intraprendere parleremo dei soli equilibri stabili, e perciò — per trarre le deduzioni inerenti ai fenomeni che ci interessano — nel campo compreso entro la linea binodale di liquido consideremo, invece che la superficie ζ_l. la superficie binodale di liquido.

Ammetteremo con van Laar [1] che la lacuna allo stato liquido sia sempre compresa entro quella allo stato solido, ed inoltre supporremo che sia l'una che l'altra persistano durante tutto l'intervallo di temperatura nel quale tutti i possibili miscugli ternari

[1] Ze t. Phys. Ch. *64*, 272 (1908).

passano dallo stato solido al liquido. Non tratteremo perciò del caso in cui o l'una delle lacune o tutte e due presentino punti critici inferiori o superiori lasciandone lo studio a chi avesse interesse a farlo.

Ammetteremo al solito che C abbia il punto di fusione più basso fra i tre componenti, B il più alto e A intermedio fra C e B.

Per meglio coordinare la discussione la suddivideremo nello studio dei diversi tipi indicati da Schreinemakers [1].

Tipo 1-1-1.

Partiamo al solito da una temperatura tanto bassa che non siano possibili altro che miscugli solidi. In questo caso la superficie ζ_s giace tutta al di sotto della superficie ζ_l, e gli equilibri che si possono presentare non differiscono da quelli che si hanno quando si presenta una unica lacuna di miscibilità allo stato solido.

Elevandosi la temperatura le linee binodali vanno variando di forma e di posizione senza però — per l'ipotesi fatta — scomparire.

Contemporaneamente la superficie ζ_l si va avvicinando alla superficie ζ_s, finchè al punto di fusione di C la tocca in C'. Oltrepassata questa temperatura compare una fascia eterogenea che attornia C e termina sui lati CA e CB dividendo il triangolo nei tre campi nei quali sono possibili rispettivamente miscugli solidi, miscugli eterogenei e miscugli liquidi.

Col crescere della temperatura la fascia eterogenea si allontana da C e si avvicina alla linea binodale di solido che, per l'ipotesi fatta, attornia la linea binodale di liquido, la quale a questa temperatura non individua ancora equilibri stabili.

La fascia eterogenea ha la linea di solido, che la limita, rivolta verso la linea binodale di solido, e quando la linea di solido va a toccare questa, la superficie ζ_l va toccare la superficie binodale di solido.

Nel caso di cui trattiamo già sappiamo che il primo contatto

[1] Zeit. Phys. Ch. *52*, 515 (1905).

può avvenire o su un piano limite di questa superficie binodale o nella parte rigata di essa, e che corrispondentemente la linea binodale viene toccata dalla linea di solido o in un suo punto limite o in un altro punto qualsiasi.

Supponiamo dapprima che il primo contatto avvenga in un piano limite; vedremo poi nel caso in cui il primo contatto avvenga nella parte rigata come debbansi modificare le nostre considerazioni.

Dopo avvenuto il contatto della linea di solido con la linea binodale di solido in un punto limite di questa, con innalzamento di temperatura abbiamo già visto che viene a generarsi nel triangolo delle concentrazioni un triangolo di tre fasi — due solidi ed un liquido — e che, mentre i due vertici di solido vanno descrivendo la linea di lacuna di solido, il vertice di liquido va descrivendo la linea di equilibrio univariante di liquido.

Dobbiamo però tener presente che, nel nostro caso, essendovi presenza di lacuna di liquido, giungerà un punto in cui la linea di liquido, coll'innalzarsi della temperatura, andrà a toccare la linea binodale di liquido, e la toccherà o in un suo punto limite o in un altro punto qualsiasi. Supponiamo anche qui che la linea di liquido vada a toccare primieramente la linea binodale di liquido in un suo punto limite. Questo significa che il piano generatore della superficie di regola il quale nel suo movimento descrive la linea di solido e la linea di liquido, oltre a porsi tangente alla superficie binodale di solido — con che genera il triangolo di tre fasi già visto — viene ora anche a sovrapporsi e confondersi col piano limite della superficie di lacuna liquida passante per il punto di contatto di detta linea con la linea di liquido.

Con ulteriore innalzamento di temperatura la superficie ζ_l si abbasserà ulteriormente al di sotto della superficie ζ_s, e sarà allora possibile tirare un piano tangente alla superficie ζ_s ed alla superficie binodale di liquido. Questo piano toccherà la superficie ζ_l nei due punti coniugati della linea binodale di liquido giacenti sulla generatrice stessa, mentre toccherà la superficie di solido in un sol punto.

Come si vede, si viene così a generare nel triangolo delle concentrazioni un altro triangolo di tre fasi — due liquidi ed un solido — il quale in genere sarà ben distinto dal primo triangolo

di tre fasi — due solidi ed un liquido — di cui abbiamo già parlato. Se quindi proiettiamo sul triangolo delle concentrazioni le linee e le superficie singolari dello spazio individuanti i valori della funzione ζ dei singoli miscugli otteniamo la fig. 1.

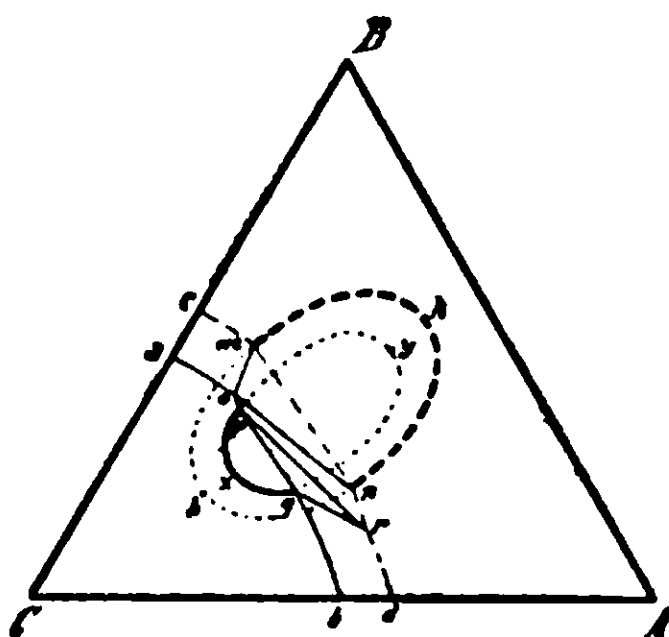



Fig. 1.

La linea *pxq* è la proiezione della parte individuante equilibri stabili della linea binodale di liquido, mentre la punteggiata *qyp* è la proiezione della parte individuante equilibri non stabili. In seguito indicheremo sempre, come qui abbiamo fatto, con tratto continuo la proiezione della parte stabile di questa linea e con tratto punteggiato la proiezione della parte rimanente.

La linea tratteggiata *nkm* è la proiezione della parte individuante equilibri stabili della linea binodale di solido, e la linea punteggiata *nhm* è la proiezione della parte individuante equilibri non stabili della stessa linea binodale; la linea *aopqb* è la proiezioni della linea di liquido, la linea *cmnrd* è la proiezione della linea di solido. Come si vede, sia la proiezione della linea di liquido come quella della linea di solido comprendono un segmento di retta che forma il lato di un triangolo avente il terzo vertice rispettivamente snlla proiezione della linea di solido e su quella di liquido. I due triangoli sono i due triangoli di tre fasi già visti.

Quando non siano possibili errori chiameremo le proiezioni delle linee e dei punti con i nomi delle stesse linee e degli stessi punti nello spazio, analogamente a quel che abbiamo fatto nelle discussioni precedenti.

Nel triangolo delle concentrazioni possono quindi distinguersi

nove campi, dove i miscugli compresivi esistono stabilmente in stati diversi.

Ogni miscuglio compreso nel campo *CaopxqbC* esiste allo stato di liquido omogeneo; ogni miscuglio del campo *pqxp* esiste allo stato liquido, ma scisso in due fasi; ogni miscuglio compreso nei campi *acmoa*, *onrpo*, *qrdbq* si scinde in una fase liquida e una solida; ogni miscuglio contenuto nel triangolo *omn* si scinde nei due solidi *m* ed *n* e nel liquido *o*; ogni miscuglio del triangolo *prq* si scinde nei due liquidi *p* e *q* e nel solido *r*; ogni miscuglio compreso nel campo *cBAdrnkmc* esiste allo stato di solido omogeneo, e ogni miscuglio infine compreso nel campo *mknm* esiste allo stato solido scisso in due fasi.

Fissato così lo stato dei diversi miscugli alla temperatura a cui vale la fig. 1, si potrebbero dedurre i vari fenomeni che a quella temperatura si manifestano quando ad un miscuglio qualsiasi dei tre componenti A, B, C, o ad uno di questi si aggiungono quantità crescenti di un altro miscuglio o di uno dei componenti stessi; abbiamo però già detto come questi fenomeni possono dedursi [1], e perciò qui non ce ne occuperemo oltre.

Con ulteriore inalzamento di temperatura la fascia eterogenea va allontanandosi da C, e mentre i punti *m* ed *n* vanno descrivendo la linea di lacuna di solido, i punti *p* e *q* vanno descriveado la linea di lacuna di liquido, mentre i vertici *o* ed *r* descrivono rispettivamente una linea di equilibrio univariante di liquido ed una linea di equilibrio univariante di solido.

In ultimo, prima gli uni e poi gli altri, i punti *p*,*q* ed *m*,*n* vanno a coincidere rispettivamente nel secondo punto limite della rispettiva linea binodale. La fascia eterogenea allora non comprende più triangoli di tre fasi, ed i fenomeni che si compiono con innalzamento di temperatura non differiscono in nulla da quelli descritti da Schreinemakers.

Prima di passare allo studio dei fenomeni di solidificazione è necessario fermare l'attenzione sulle posizioni reciproche che possono assumere i vertici dei triangoli di tre fasi, e la posizione che il vertice di liquido del triangolo due solidi un liquido o quello

(1) Gazz. Chim. It. *41* I 426 (1911).

del vertice di solido del triangolo due liquidi un solido possono assumere avuto riguardo alle linee binodali di liquido e di solido.

I lati solido-solido e liquido-liquido dei due triangoli di tre fasi debbono essere sempre in opposizione, ed i triangoli stessi si debbono volgere costantemente un lato di corrispondenza solido-liquido. Il lato che i triangoli reciprocamente si volgono è raccordato a mezzo di una parte della fascia eterogenea, e la fascia si raccorda agli altri due lati dei triangoli di tre fasi di corrispondenza solido-liquido con due parti che rispettivamente vanno a terminare sui lati del triangolo delle concentrazioni.

Il vertice o di liquido del triangolo due solidi-un liquido deve trovarsi sempre al di fuori della linea binodale di liquido. come pure il punto r di solido del triangolo due liquidi-un solido deve trovarsi sempre al di fuori della linea binodale di solido, e ciò per la ragione ovvia che il piano tangente alla superficie binodale di solido o tocca la superficie ζ_l in un punto al di fuori della linea binodale, oppure tocca la superficie binodale di liquido in un punto interno alla linea binodale, e siccome la superficie binodale è una superficie rigata, la deve toccare lungo tutta una generatrice. Similmente il piaao tangente alla superficie binodale di liquido o tocca la superficie ζ_s in un punto esterno alla linea binodale, o, se tocca la superficie binodale di solido in un punto interno della linea binodale, la tocca lungo tutta una generatrice.

Ne deriva che la linea univariante di liquido descritta dal punto o deve essere sempre esterna alla linea di lacuna liquida, e la linea univariante di solido descritta dal punto r deve essere sempre esterna alla linea di laouna solida.

Abbiamo però detto che può avvenire che uno stesso piano si trovi ad essere tangente tanto alla superficie binodale di solido quanto a quella di liquido; allora questo piano tooca la linea binodale di solido in due punti coniugati tra loro, e la linea binodale di liquido in due punti pure coniugati fra loro, e quindi i due piani individuanti i due triangoli di tre fasi coincidono.

Si vede perciò ohe allora la falda di superficie di regola raccordante i piani individuanti i due triangoli di tre fasi deve essere scomparsa. e nel triangolo delle concentrazioni il punto o deve essere andato a coincidere col punto p, mentre il punto r deve essere andato a coincidere con n. I miscugli quindi compresi nel quadri-

latero che così si viene a formare debbono risultare di quattro fasi, due solidi e due liquidi, e l'equilibrio del sistema è invariante

Maggiori particolarità le vedremo in seguito; per ora ci basta far notare che, se il punto o si porta in *p*, contemporaneamente il punto *r* si porta in *n*, e viceversa.

Se supponiamo che il punto o non si porti mai in *p*, ne viene che nemmeno il punto *r* potrà portarsi in *n*, e durante l'intervallo di temperatura nel quale la superficie ζ_l passa al di sotto della ζ_s essi punti dovranno mantenersi nella stessa posizione reciproca, e nella posizione rispetto ai punti *p*, *q* ed *n*, *m*, che è segnata nella fig. 1, mentre i due triangoli di tre fasi non dovranno mai portare a coincidere i lati di corrispondenza solido-liquido che reciprocamente si volgono.

Da ciò deriva che la linea univariante di liquido deve esser sempre da uno stesso lato della linea di lacuna di liquido, e precisamente sempre dalla parte della linea di lacuna — rispetto al punto limite *x* della linea binodale — dove trovasi il punto *o* quando la linea di liquido va a toccare la linea binodale di liquido in *x*. Similmente la linea univariante di solido deve trovarsi sempre dallo stesso lato della linea di lacuna di solido, e dalla parte di questa in cui si trova il punto coniugato di solido del punto della linea di liquido, allorquando questa va a toccare il punto limite *x* della linea binodale di liquido.

Perciò la linea univariante di liquido deve trovarsi rispetto alla linea di lacuna di liquido dalla parte opposta a quella a cui la linea univariante di solido deve trovarsi rispetto alla linea di lacuna di solido.

Fenomeni di solidificazione. — Nei fenomeni di solidificazione possono presentarsi tre casi:

a) dalla massa fusa omogenea si separa un cristallo misto omogeneo;

b) dalla massa fusa omogenea si separano due cristalli misti distinti;

c) dalla massa fusa costituita da due liquidi distinti si separa un cristallo omogeneo.

Distingueremo al solito la *solidificazione di prima specie*, quando la massa fusa è in equilibrio con i soli cristalli deposita-

tisi per ultimi, dalla *solidificazione di seconda specie*, quando la massa fusa trovasi costantemente in equilibrio con l'intera quantità di solido depostosi.

Solidificazione di prima specie. — Il caso *a*) si ha quando il miscuglio non perviene mai a far parte di alcun triangolo di tre fasi. Il modo di solidificare di questi miscugli lo ha già descritto Schreinemakers.

Il caso *b*) si ha quando un miscuglio perviene a far parte di un triangolo di tre fasi due solidi un liquido. Abbiamo però già stabilito (¹) come esso proceda nella solidificazione a seconda della posizione della tangente al cammino del liquido relativamente ai punti rappresentanti i solidi separantisi.

Ci resta quindi a parlare solamente dell'ultimo caso *c*), e cioè del come avvenga la solidificazione di un miscuglio con due strati liquidi.

Osserviamo subito che non sono soltanto i miscugli contenuti entro la linea di lacuna liquida — e che perciò fin dall'inizio della solidificazione contengono due strati liquidi — quelli che possono solidificare dando luogo ad un unico solido, mentre il liquido in equilibrio col solido risulta di due fasi ben distinte; ma si comportano allo stesso modo anche quei miscugli che nel solidificare dànno origine a liquidi ohe pervengono sulla linea di lacuna stessa. E così per esempio si comportano tutti i liquidi prossimi a *q* (fig. 1) e insistenti sulla linea *qb*, i quali dovendo, come è noto, avere con abbassamento di temperatura i eammini di cristallizzazione quasi nella direzione *rq*, debbono pervenire sulla linea di laouna liquida.

Quale è il cammino di cristallizzazione di questi miscugli dal momento in cui essi son pervenuti su questa linea?

Prendiamo a questo scopo a considerare il miscuglio *l* della fig. 2. In questa figura per maggiore chiarezza, non abbiamo disegnato il triangolo delle concentrazioni, ed abbiamo inveoe segnato in grande la linea di lacuna di solido e quella di liquido, e abbiamo segnato le linee univarianti di solido e di liquido.

Quando il miscuglio *l* viene ad essere investito dalla linea di liquido della fascia eterogenea, incomincia a solidifioare, e la sua posizione è tale da far prevedere che il liquido da esso originan-

(¹) Gazz. Chim. *41* I 428 (1911).

tesi si porterà sulla linea di lacuna liquida, similmente a quel che abbiamo visto per i liquidi che si portavano sulla linea di equilibrio univariante di liquido quando abbiamo parlato dei sistemi con lacuna di miscibilità allo stato solido.

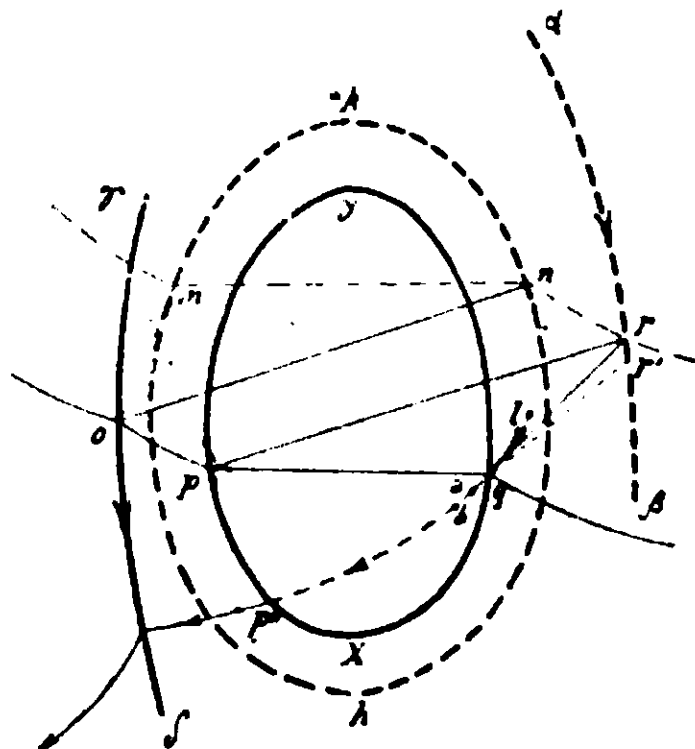



FIG. 2.

Nella fig. 2 abbiamo disegnato la fascia eterogenea precisamente nella posizione che essa viene ad assumere alla temperatura in cui il liquido originatosi da l, seguendo il cammino lq è giunto in q, sulla linea di lacuna liquida.

Con un abbassamento infinitamente piccolo di temperatura il liquido q deve dare origine ad un solido r insistente sulla linea di equilibrio univariante di solido. Mentre però il liquido dà origine al solido r, esso varia necessariamente di composizione, e precisamente varia in modo che la composizione del liquido originantesi, la composizione primitiva del liquido q, e la composizione del solido r debbono stare per diritto; e siccome del solido r si separa una quantità infinitesima, la composizione del liquido originantesi deve essere infinitamente vicina a quella di q.

Questa composizione deve però stare, per quanto abbiamo detto, sulla retta rq vicino a q e fuori del segmento rq, ossia essa deve trovarsi compresa nella linea di lacuna. Perciò un liquido il quale abbia una composizione di questo genere deve scindersi in due fasi insistenti l'una su di un ramo e l'altra sull'altro ramo della linea di lacuna stessa.

Questo però non impedisce a noi di poter prendere a considerare la composizione totale del liquido e quindi di descrivere il cammino ideale di cristallizzazione del liquido nell'interno della linea di

lacuna liquida, intendendo però sempre che un liquido il quale vada descrivendo questo cammino ideale effettivamente invece descriva due segmenti dei rami di linea di lacuna scindendosi in due strati. Questi segmenti sono compresi tra il punto rappresentante la composizione del liquido quando esso perviene sulla linea di lacuna ed il suo coniugato, ed il punto rappresentante la composizione del liquido quando esso abbandona la linea stessa e il suo coniugato.

Fatta questa premessa cerchiamo di tracciare il cammino ideale del liquido q. Segnando esageratamente in a (fig. 2) la posizione che il liquido q depositando r viene ad assumere con un abbassamento infinitesimo di temperatura, possiamo per il liquido a ripetere quel che si è detto per il liquido q. È vero che il liquido a è scisso in due strati, ma questo nulla modifica.

Il liquido a però non dà il solido r, ma il solido r', il quale è infinitamente vicino ad r, e appartiene alla curva di equilibrio univariante di solido. Perciò il liquido che prende origine da a deve avere la sua composizione sulla retta $r'a$ ed essa sarà — segnando esageratamente — b.

Il fenomeno ora descritto si ripeterà ad ogni abbassamento infinitesimo di temperatura, ed il liquido l, dopo aver descritto un cammino reale lq, descriverà nell'interno della linea di lacuna il cammino ideale qp'', il quale in q è tangente al lato rq del triangolo due liquidi un solido, e in p'' al lato dello stesso triangolo analogo a rp. Da p'' in poi il cammino del liquido torna ad essere reale e segue l'andamento da noi in precedenza descritto.

Il cammino ideale dei liquidi nell'interno della linea di lacuna di miscibilità allo stato liquido si raccorda agli estremi col cammino reale dei liquidi stessi.

Però non tutti i cammini ideali dei liquidi hanno un estremo su di un ramo della linea di lacuna e l'altro sull'altro ramo, come è il caso del cammino qp'' della fig. 2; ma può darsi che l'estremo di arrivo sia sullo stesso ramo della linea di lacuna sul quale trovasi l'estremo di partenza. Questo dipende dalla speciale posizione dell'estremo di partenza e dalle proprietà del sistema in esame. Quel che solo si puó dire in genere è che, se il cammino reale di cristallizzazione del miscuglio in esame giunge sulla linea di lacuna liquida in modo che la tangente al cammino stesso nel punto di arrivo sulla linea di lacuna non coincida con la tangente

della linea di lacuna nell'istesso punto, il liquido penetra — per così dire — seguendo un cammino ideale di cristallizzazione, nella lacuna, mentre che, se le due tangenti sono coincidenti, il cammino di cristallizzazione del miscuglio non penetra nella lacuna liquida ma solo la tocca.

Nella cristallizzazione di prima specie i corpi di fondo non alterano minimamente il cammino del liquido durante la solidificazione, in modo che un miscuglio compreso nella linea di lacuna segue il cammino di cristallizzazione di qualsiasi altro miscuglio il quale abbia il cammino ideale di cristallizzazione passante per il punto che rappresenta il miscuglio considerato, ed il detto miscuglio incomincia a solidificare solo quando il triangolo di tre fasi due liquidi- un solido viene ad investirlo.

Se supponiamo che la tangente alla linea di equilibrio univariante di solido non venga mai ad essere compresa fra i punti rappresentanti le composizioni dei solidi separantisi, possiamo descrivere la fig. 3 che rappresenta i cammini di cristallizzazione

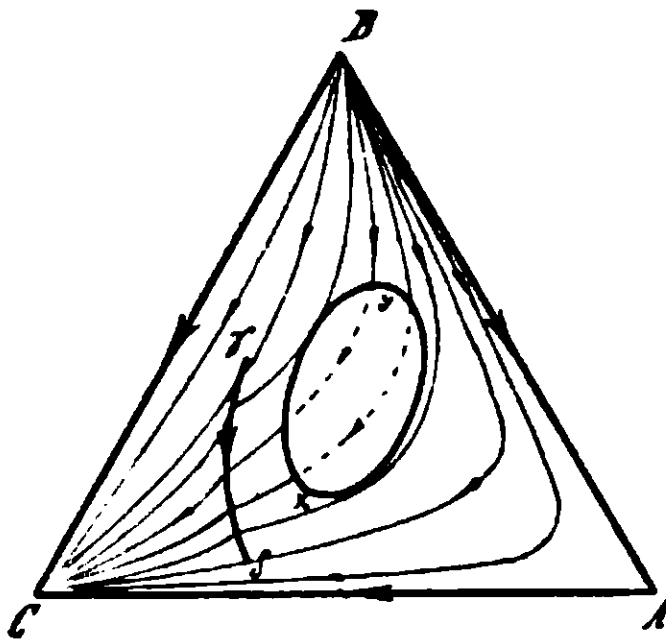
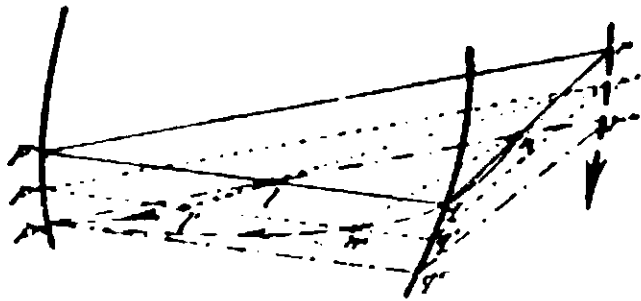



FIG. 3.

dei diversi miscugli nel caso in cui oltre la lacuna di miscibilità allo stato solido se ne presenti una allo stato liquido. I cammini ideali di cristallizzazione da noi segnati punteggiati si intendono descritti nel modo avanti detto.

Sopra altri casi che si possono immaginare non ci intratteniamo.

Solidificazione di seconda specie — Anche qui parleremo solo dei miscugli che vengono ad interessare il triangolo due liquidi-un solido. Prendiamo a considerare in fig. 4 un miscuglio *l* a una

temperatura a cui consti di due liquidi, e quindi sia compreso entro la linea di lacuna liquida. Esso si mantiene scisso in due liquidi finchè con l'abbassarsi della temperatura il lato di corrispondenza

F.G. 4.

liquido-liquido del triangolo di tre fasi viene ad investirlo: allora esso cousta dei due liquidi p e q, e per ulteriore abbassamento di temperatura dai due liquidi incomincia a separarsi l'unico solido r.

Per quanto abbiamo già dimostrato [1], allorquando un liquido solidifica, la tangente al cammino di solidificazione è la retta di coniugazione che col suo incontro con la linea di solido dà la composizione del solido separantesi, e quindi, data la composizione del solido separantesi e quella del liquido da cui esso solido si separa, il cammino di solidificazione del liquido deve essere tangente alla retta congiungente i due punti rappresentanti le dette composizioni.

Ne deriva che il liquido p dovrebbe nel solidificare allontanarsi da p nella direzione rp, ed il liquido q da q nella direzione rq. Ma il liquido q neil' allontanarsi da q nella direzione rq perviene nell'interno della linea di lacuna liquida e si scinde perciò in due strati, mentre il liquido p, che dovrebbe andare all' esterno della linea di lacuna, per la presenza dei liquidi della serie q con i quali deve mettersi in equilibrio, reagisce oon con essi e dà origine ad un liquido del ramo della linea di lacuna dove trovasi p.

Quindi il fenomeno che si verifica è ohe, mentre il solido r va separandosi e variando di composizione lungo la linea univariante di solido, le fasi liquide vanno descrivendo la linea di lacuna.

Però nella solidificazione di seconda specie, dovendosi avere costantemente equilibrio tra liquido e solido, la composizione del solido e quella totale del liquido costituito di due strati debbono trovarsi sempre per diritto oon la composizione originaria del miscuglio in esame, e quindi alla temperatura a cui il triangolo due liquidi-un solido ha preso la posizione $p'q'r'$ la composizione totale del liquido in equilibrio sarà l'. Se perciò, analogamente a

(1) Loc. cit. p. 429.

quanto abbiamo fatto per la cristallizzazione di prima specie, segnamo punteggiata la linea descritta dai vari punti rappresentanti la composizione totale che il liquido viene ad assumere, il cammino ideale del liquido viene ad essere $ll'p''$, mentre che effettivamente il liquido scisso in due strati va successivamente occupando punti coniugati della linea di lacuna.

Quando il lato rp è giunto ad occupare la posizione $r''p''$ e passa quindi per il punto l, il liquido in equilibrio con r'' deve avere la composizione totale p'', e quindi esso consta dell'unica fase p''. Da questo momento in poi la solidificazione procede nei modi che abbiamo in precedenza stabilito.

Prendiamo ora a considerare un altro miscuglio n (fig. 4) non compreso nella linea di lacuna, e che quindi può esistere allo stato di liquido omogeneo.

Esso incomincia a solidificare quando la linea di liquido lo investe. Data però la sua posizione, ad una certa temperatura esso viene a trovarsi a far parte del triangolo due liquidi-un solido, e, quando il lato rq di questo triangolo lo tocca, esso risulta del solido r e del liquido q.

Per abbassamento di temperatura, il punto n rappresentante il miscuglio in esame viene a trovarsi nell'interno del triangolo due liquidi-un solido, e si scinde perciò in due liquidi coniugati ed un solido in equilibrio con essi.

Quando il triangolo di tre fasi ha assunto la posizione $r'p'q'$, la composizione totale del liquido in equilibrio con r' è n', ed esso liquido è scisso nei due strati p' e q'.

Giunto poi il triangolo due liquidi-un solido nella posizione $p''r''q''$, il lato $p''r''$ passa per n, e la composizione totale del liquido in equilibrio con r'' è allora p'': il liquido consta così di una sola fase, e da questo momento in poi la solidificazione procede nei modi che già conosciamo.

Un primo tratto del cammino del liquido è dunque $nqn'p''$, e la parte $qn'p''$ è ideale, cioè il liquido si scinde qui in due strati che vanno successivamente assumendo le composizioni dei punti coniugati della linea di lacuna di liquido: il liquido q appartiene ad un ramo della linea di lacuna, ed il liquido p all'altro.

Oltre i miscugli che, come n, sono compresi fra la linea di equilibrio univariante di solido, quella di lacuna liquida e le rette di con-

giunzione dei punti limiti della linea di lacuna liquida con gli estremi della linea di equilibrio univariante, altri miscugli, pur non essendo compresi nella linea di lacuna liquida, possono in un certo intervallo di temperatura venire a far parte del triangolo due liquidi- un solido.

Uno di questi miscugli, per esempio, è quello rappresentato dal punto l della fig. 5. Esso comincia a solidificare dando origine a un unico solido; però quando il lato rp del triangolo rpq investe il punto l, il liquido p che da esso miscuglio si origina perviene sulla linea di lacuna, e con successivo abbassamento di temperatura si scinde in due strati liquidi mentre va continuamente solidificando.

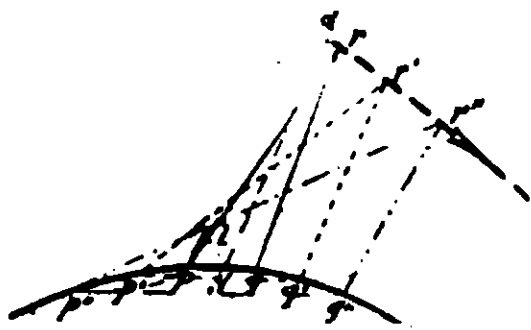



FIG. 5.

Quando però il triangolo di tre fasi ha preso la posizione $r''p''q''$, il punto l viene a far parte nuovamente di un lato del triangolo di tre fasi, e quindi il liquido p'' della serie p torna ad essere costituito di una unica fase; da questo punto in poi la solidificazione procede come se la lacuna liquida non esistesse. Si vede perciò che anche in questo caso il liquido che prende origine dal miscuglio considerato si scinde in un certo intervallo di temperatura in due strati liquidi; esso perviene su di un ramo della linea di lacuna, e, quando l'equilibrio univariante cessa, trovasi costituito di una sola fase insistente sullo stesso ramo della linea di lacuna, ed il cammino ideale del liquido è perciò pp''.

Nel caso precedente il miscuglio considerato veniva dapprima toccato da un lato di corrispondenza liquido-solido del triangolo di tre fasi e poi dall'altro lato di corrispondenza liquido-solido dello stesso triangolo; in questo caso invece il miscuglio considerato viene sia prima che dopo toccato dallo stesso lato di corrispondenza liquido-solido del triangolo di tre fasi.

I casi ora discussi sono i soli che si possono presentare nei miscugli che danno origine a liquidi che si scindono in due strati, e quindi possiamo enunciare senz'altro le regole seguenti:

1° — Se un miscuglio è compreso nell'interno della lacuna liquida. i due strati liquidi che si originano da esso vanno successivamente variando di composizione, e la quantità dell'uno va mano a mano diminuendo mentre il solido che si separa percorre la linea univariante di solido. In seguito uno dei due strati liquidi scompare completamente; il solido separantesi abbandona allora la linea di equilibrio univariante e il miscuglio continua a solidificare nel modo che conosciamo.

2° — Se la composizione di un miscuglio è esterna alla linea di lacuna liquida, ma compresa fra la linea di equilibrio univariante di solido. la detta linea di lacuna e le rette che congiungono gli estremi della linea di equilibrio univariante ed i punti limiti della linea di lacuna, il miscuglio nel solidificare dà origine ad un liquido che perviene sulla linea di lacuna: con successivo abbassamento di temperatura il solido che si separa descrive la linea di equilibrio univariante di solido, mentre il liquido si scinde in due strati i quali vanno successivamente variando di composizione e di quantità. Però il liquido, pervenuto su un ramo della linea di lacuna liquida, dopo essersi scisso in due strati insistenti sui due rami della linea stessa, ad equilibrio univariante cessato trovasi costituito di un liquido insistente sull'altro ramo della linea di lacuna. cioè il cammino ideale del liquido ha gli estremi in due punti della linea di lacuna liquida, uno dei quali appartiene ad un ramo della linea di lacuna e l'altro all'altro ramo.

3° — Un miscuglio, che pur non trovandosi compreso nei campi ora detti, si trovi però in un certo intervallo di temperatura a far parte di un triangolo due liquidi — un solido, dà origine ad un liquido che in un certo intervallo di temperatura è scisso in due strati i quali vanno successivamente cambiando di composizione e di quantità; però il liquido, pervenuto su di un ramo della linea di lacuna liquida, dopo essersi scisso in due strati insistenti sui due rami della linea di lacuna, ad equilibrio univariante cessato è costituito di un solo liquido insistente sullo stesso ramo della linea di lacuna sul quale dapprima è pervenuto, e cioè il cammino ideale di liquido ha gli estremi in due punti dello stesso ramo della linea di lacune.

Abbiamo già visto in precedenza come si può descrivere il so-

lido di cristallizzazione quando si conoscano le isoterme alle diverse temperature; qui perciò non ne faremo parola. Solo notiamo che quando si presenta la lacuna allo stato liquido, oltre quella allo stato solido, si deve considerare oltre alla superficie di lacuna solida anche la superficie di lacuna liquida. Esse in generale non differiscono nelle proprietà che le caratterizzano; solo è da osservare che, mentre la superficie di lacuna solida individua equilibri stabili unicamente nella parte di essa che trovasi al di sotto della superficie di solido, la superficie di lacuna di liquido individua equilibri stabili nella parte di essa che trovasi al disopra della superficie di liquido.

Nel caso presente la superficie di liquido, che, come sappiamo, scende con continuità da B ad A ed a C, oltre la linea singolare corrispondente alla linea di equilibrio univariante di liquido, presenterà una zona rigata a generatrici orizzontali compresa entro oltre la linea di lacuna liquida, la quale si abbasserà con continuità da un punto limite all'altro della linea stessa, e la superficie di solido, la zona rigata a generatrici orizzontali compresa dentro la linea di lacuna di solido e che si abbassa con continuità da un punto limite all'altro della linea stessa, presenta anche essa una linea singolare che prende l'aspetto solito di una ripiegatura e che corrisponde alia linea di equilibrio monovariante di solido. Questa linea si abbassa con continuità da un estremo all'altro, e gli estremi si trovano alle stesse altezze sul piano del triangolo della concentrazioni alle quali si trovano i due punti limiti della linea di lacuna di liquido.

*
* *

Pare sapponendo che il primo contatto della linea di solido con la linea di lacana solida avvenga con innalzamento di temperatura in un punto limite della linea di lacuna, e che il primo contatto della linea di liquido con la linea di lacuna liquida avvenga in un punto limite della linea di lacana liquida, può darsi il caso finora non considerato che i due triangoli di tre fasi, i quali prima si mantenevano costantemente distinti, vadano a una data temperatura a coincidere per formare an quadrilatero, il quale, con ulteriore innalzamento di temperatura, si scinda in due triangoli se-

condo la diagonale in cui non sono venuti a coincidere i triangoli di tre fasi generatori del quadrilatero stesso.

Da questo deriva che la linea di equilibrio univariante di liquido e la linea di equilibrio univariante di solido che rispettivamente si trovavano una da una parte della linea di lacuna di liquido e l'altra dalla parte opposta rispetto alla linea di lacuna solida, dopo avvenuto il fenomeno di cui si è parlato sopra, si scambiano di posizione rispetto alle dette linee di lacuna.

Con successivo innalzamento di temperatura, supponendo che il fenomeno non si ripeta ulteriormente, non si presentano altre singolarità, e la fascia eterogenea va successivamente variando di forma e posizione nel modo precedentemente descritto.

Vediamo ora quali fenomeni si presentano nei miscugli compresi nel detto quadrilatero quando, alla temperatura di formazione del quadrilatero stesso, si somministri ad essi calore. Prendiamo, per esempio, in esame il miscuglio l (fig. 6).

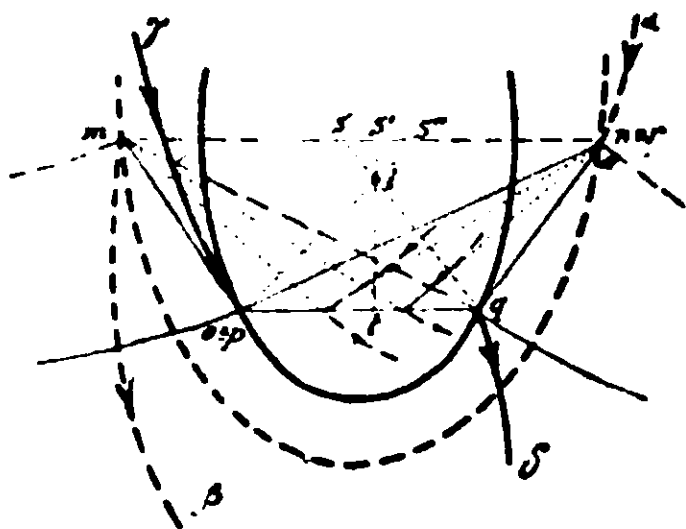



Fig. 6.

Esso appartiene al triangolo *mnq* di due solidi - un liquido, il quale, unitamente al triangolo *mpq* di due liquidi - un solido è venuto a formare il quadrilatero in questione.

Con innalzamento di temperatura il quadrilatero si scinde nei due triangoli *mnp* - di due solidi e un liquido - e *npq* - di due liquidi e un solido -. e perciò alla temperatura per la quale vale la fig. 6 il miscuglio l, dapprima scisso nelle tre fasi m, n, q, deve poi trovarsi costituito delle tre fasi m, n, p.

Questa trasformazione si comprende che deve avvenire con somministrazione di calore. mentre l'equilibrio durante tutta la trasformazione rimane invariante, perchè le fasi presenti sono quattro: due liquidi e due solidi.

Prima che si inizi la trasformazione, le quantità di m, n e q

nelle quali è scisso l (chiamando 1 la quantità originaria di l), sono: $\frac{sl}{sq}$ di q, $\frac{lq}{sq}\frac{ms}{mr}$ di n, $\frac{lq}{sq}\frac{sn}{mn}$ di m, in cui s è il punto d'incontro del lato mn con la retta passante per i punti q ed l.

Somministrando calore il liquido q deve andare scomparendo, mentre il liquido p deve andare formandosi: ne deriva che la composizione totale del liquido in equilibrio con m ed n deve andare successivamente spostandosi sul segmento qp da q fino a p, dove tutto il q scompare.

È facile stabilire le quantità delle quattro fasi in equilibrio in ogni istante quando si conosca il rapporto di due di esse. Se supponiamo per esempio di conoscere il rapporto di q rispetto a p, dividiamo il segmento pq in due parti che stiano fra loro in questo rapporto, in modo però che la parte proporzionale a q abbia un suo estremo in p: otteniamo allora il punto t che rappresenta anche la composizione totale del liquido in equilibrio con i due solidi m ed n, e le quantità delle quattro fasi in equilibrio sono: $\frac{s'l}{s't}\frac{pt}{pq}$ di q, $\frac{s'l}{s't}\frac{tq}{pq}$ di p, $\frac{lt}{s't}\frac{ms'}{mn}$ di n, $\frac{lt}{s't}\frac{s'r}{mn}$ di m.

Giunta la composizione totale del liquido in p, come abbiamo detto, tutto q è scomparso, e l'equilibrio torna ad essere univariante. Il fenomeno quindi ha per effetto di far ruotare la retta $s'lt$ passante per l e per la composizione totale del solido in equilibrio, intorno ad l, finchè giunto il punto t in p il fenomeno è compiuto.

Abbiamo detto che il miscuglio l, per la sua posizione, prima fa parte del triangolo due solidi - un liquido mnq, e poi va a far parte del triangolo due solidi - un liquido mnp: perciò il fenomeno deve avvenire in modo che i liquidi q e p vadano successivamente variando di quantità, finchè alla fine tutto q deve essere scomparso e p solo deve trovarsi presente.

Può però succedere che il punto l, pure facendo parte prima del triangolo mnq, venga poi ad essere compreso nel triangolo pqn due liquidi - un solido; in questo caso la fase che scompare è il solido m, e quella che si forma è il liquido p.

Senza variar nulla di quel che abbiamo detto, se si prende a considerare, come prima abbiamo fatto, la composizione totale del liquido in equilibrio, si vede che in questo caso il punto s' della

retta $s'lt$ tirata nel modo dianzi detto deve andare a cadere in n, prima che il punto t sia andato in p. Da ciò segue che il fenomeno, nel nostro modo di considerarlo, non differisce in nulla da quello prima descritto.

Così pure può darsi che il punto l appartenga prima al triangolo pqm di due liquidi - un solido, e poi vada a far parte o del triangolo mnp di due solidi - un liquido, o del triangolo pqn di due liquidi - un solido. Anche in questo caso il fenomeno può studiarsi prendendo a considerare la retta $s'lt$, ove il punto t è il punto individuante la composizione totale del liquido in equilibrio con i solidi.

E' da notare però che in questo caso, fin dall'inizio del fenomeno, il punto t trovasi compreso fra q e p, essendo presenti sia q che p, e non coincide come nel caso precedente con q, perchè allora il solo liquido presente era precisamente q.

Però il punto s' all'inizio del fenomeno coinciderà sempre con m, perchè m è l'unico solido presente in quell'istante. Somministrando calore anche in questo caso il punto t si porterà verso p, mentre s' si porterà da m verso n. Col ruotare della retta $s'lt$ può perciò avvenire che t raggiunga p prima che s' abbia raggiunto n' e pure può darsi che s' si porti in n prima che t si sia portato in p, e allora il miscuglio l deve andare rispettivamente a far parte del triangolo mnp oppure del triangolo pqn.

Da quanto si è detto può concludersi che nel punto invariante tende in ogni caso a formarsi l'unica fase che manca delle quattro che determinano l'equilibrio invariante, e l'equilibrio rimane invariante finchè una delle tre fasi dapprima presenti non sia completamente scomparsa in seguito alla formazione della fase assente all'inizio della trasformazione. E' però bene notare che qualunque sia la fase formantesi, la retta $s'lt$ ruota nella fusione dei miscugli nello stesso senso.

Fenomeni di solidificazione. - Prenderemo naturalmente a considerare solo i cammini di solidificazione di quei miscugli che pervengono a far parte del quadrilatero $mnpq$.

Nella solidificazione, e quindi nell'abbassamento di temperatura, i fenomeni di formazione e scomposizione del quadrilatero $mnpq$ si succedono in senso inverso a quello sopra ricordato. A

seconda della velocità di trasformazione dei solidi depositantisi il liquido può essere in equilibrio con tuttto o con una parte sola del solido depostosi, e perciò considereremo anche qui le due maniere di solidificazione di prima e di seconda specie.

Solidificazione di prima specie. Come è noto, come solido in equilibrio col liquido solidificantesi, dobbiamo qui considerare solo il solido depostosi nell'istante immediatamente precedente a quello che si considera, e perciò la quantità di solido presente è infinitesima.

I liquidi che soli qui ci interessa di considerare sono quelli che nel solidificare pervengono sul segmento *pq*. Essi presenteranno in genere i cammini segnati in fig 6. Essi sono pervenuti sul segmento *pq* seguendo cammini ideali che ammettono per tangenti - nei punti in comune col segmento *pq* - rette passanti per *n*, inquantochè il triangolo due liquidi - un solido, che assieme col triangolo due solidi - un liquido per abbassamento di temperatura viene a formare il quadrilatero *mnpq*, è precisamente il triangolo *pqn*.

Sappiamo che alla temperatura per la quale vale la fig. 6, durante la solidificazione, deve formarsi l'unica fase assente delle quattro *mnpq* che determinano l'equilibrio invariante. Ora i miscugli che nella solidificazione di prima; specie soli ci interessa considerare insistono sul lato *pq*, e sono in equilibrio con l'unico solido *n*, e perciò alla temperatura per cui vale la fig. 6 è il solido *n* che deve trasformarsi in *m*.

Questa trasformazione deve procedere precisamente in modo inverso a quello in cui avviene il fenomeno di fusione di cui abbiamo ampiamente parlato prima ; solo è da notare - sempre tenendo presente che si tratta di solidificazione di prima specie - che la composizione totale del miscuglio *l* da prendersi a considerare è rappresentata da un punto infinitamente vicino a quello che rappresenta la composizione del liquido che trovasi sulla retta *pq* in equilibrio col solido *n*, e siccome la quantità di questo è infinitesima, sarà infinitamente piccola la quantità di calore da somministrare perchè esso si trasformi completamente in *m*, e quindi sarà anche infinitamente piccolo il tempo necessario a che la retta *s'lt* porti il suo estremo *s'* da *n* ad *m* ruotando in senso inverso a quello secondo cui la retta ruota nella fusione dei miscugli.

Non appena questo è avvenuto, l'equilibrio torna ad essere univariante, e la solidificazione procede nel modo noto; però mentre prima i miscugli nel pervenire sul segmento pq avevano separato solidi insistenti sulla curva αn, dopo debbono separare solidi insistenti sulla curva $m\beta$, e quindi debbono allontanarsi dallo stesso segmento pq a mezzo di cammini ideali di solidificazione che ammettono nei punti comuni con la retta pq tangenti passanti per m.

In altre parole allorquando nella solidificazione di prima specie si presenta un punto invariante dovuto alla scissione in due liquidi e due solidi dei miscugli solidificanti, i cammini ideali di solidificazione dei miscugli stessi presentano un punto in cui variano bruscamente di direzione. Questi punti si trovano tutti sulla retta di coniugazione dei due liquidi in equilibrio alla temperatura del punto invariante, e le tangenti che in questi punti possono tirarsi ai cammini di solidificazione descritti prima e dopo il punto invariante passano rispettivamente una per il punto individuante la composizione di una delle fasi solide in equilibrio, e l'altra per il punto individuante la composizione dell'altra fase solida di possibile esistenza a quella temperatura.

Tralasciando di descrivere il complesso di cammini di solidificazione che in un sistema ternario si possono presentare qualora si abbia un punto invariante della natura dianzi indicata, passiamo senz'altro a discutere dei fenomeni di solidificazione di seconda specie.

Solidificazione di seconda specie. — Nella solidificazione di seconda specie pervengono a far parte del quadrilatero $mnpq$ tutti i miscugli compresi nel quadrilatero stesso, e perciò questi miscugli presentano tutti una fermata di trasformazione nella loro curva di raffreddamento.

La retta $s'lt$ ruota, come si è detto, in senso inverso a quello nel quale essa ruota nella fusione, e quindi la composizione totale del liquido che da essi miscugli prende origine si porta nel punto invariante da p verso q descrivendo la retta pq. Nello stesso tempo la composizione totale del solido con esso liquido in equilibrio si porta da n verso m, e quando o tutto p o tutto n è scomparso l'equilibrio torna ad essere univariante, e la solidificazione continua in uno dei modi che abbiamo precedentemente indicato a seconda che alla fine della trasformazione il miscuglio consta di due

fasi solide e una liquida, oppure di una fase solida e due liquide.

Non crediamo perciò di doverci trattenere oltre su questo argomento.

Il solido di cristallizzazione nel caso presente non differisce essenzialmente da quello precedente: solo, mentre la linea univariante di solido prima si trovava sempre da una stessa parte della linea di lacuna solida, e la linea di equilibrio univariante di liquido si trovava sempre da una stessa parte della linea di lacuna di liquido — e cioè dalla parte opposta a quella nella quale si trovava la linea univariante di solido rispetto alla linea di lacuna solida —, in questo caso entrambe le linee univarianti toccano la rispettiva linea di lacuna, e la toccano precisamente in punti insistenti sullo stesso piano orizzontale. Al di sotto di questo piano esse compaiono e si svolgono rispettivamente dalla parte opposta delle linee di lacuna alla quale si trovavano prima di toccare le linee stesse, scambiandosi in tal modo la posizione rispetto a esse linee.

***

Facciamo ora l'ipotesi che con innalzamento di temperatura il primo contatto della superficie ζ_1 con la superficie binodale di solido avvenga non più in un piano limite di questa, ma su una generatrice della parte rigata della superficie stessa.

Sappiamo allora che alla temperatura di contatto la linea di solido della fascia eterogenea deve andare a porsi tangente alla linea binodale di solido, in modo da toccare la linea stessa nel punto individuato da quella generatrice della superficie binodale che è toccata dalla superficie ζ_1. Le isoterme allora si presenteranno come è segnato nella fig. 22 della prima memoria [1].

Nell'interno però della linea binodale di solido, per le ipotesi fatte, bisogna supporre che esista — individuando equilibri instabili — la linea binodale di liquido.

Innalzando la temperatura vengono a formarsi due triangoli di tre fasi, due solidi-un liquido, i quali, volgendosi rispettivamente un lato di corrispondenza solido-liquido, vanno successivamente allontanandosi [2]. A un certo punto però la linea di liquido

[1] Loc. cit., pag. 447.
[2] Loc. cit., pag. 448.

o, per meglio dire, il segmento di questa compreso fra i due vertici di solido dei due triangoli dianzi detti, andrà a toccare la linea binodale di liquido. Supponiamo anche qui che la tocchi in un punto che non sia punto limite.

Questo significa che il piano tangente alle due superficie ζ e che nel suo movimento descrive la superficie di regola è andato in una certa posizione a porsi tangente alla superficie ζ_l in un punto della linea binodale di questa superficie, e quindi tocca la linea stessa anche nel suo punto coniugato: il piano ora detto deve perciò risultare tangente alla superficie binodale di liquido.

Allorquando dunque la linea di liquido va a toccare la linea binodale di liquido, la superficie binodale di liquido e la superficie ζ_s ammettono un piano tangente comune, ed il punto in cui questo piano tocca la superficie ζ_s trovasi sulla generatrice della superficie binodale passante per il punto di contatto, della linea di liquido con la linea binodale di liquido.

Per successivo innalzamento di temperatura, invece di un sol piano tangente comune alla superficie ζ_s ed alla superficie binodale di liquido se ne potranno tirare due, e le isoterme si presenteranno come sono segnate in fig. 7.

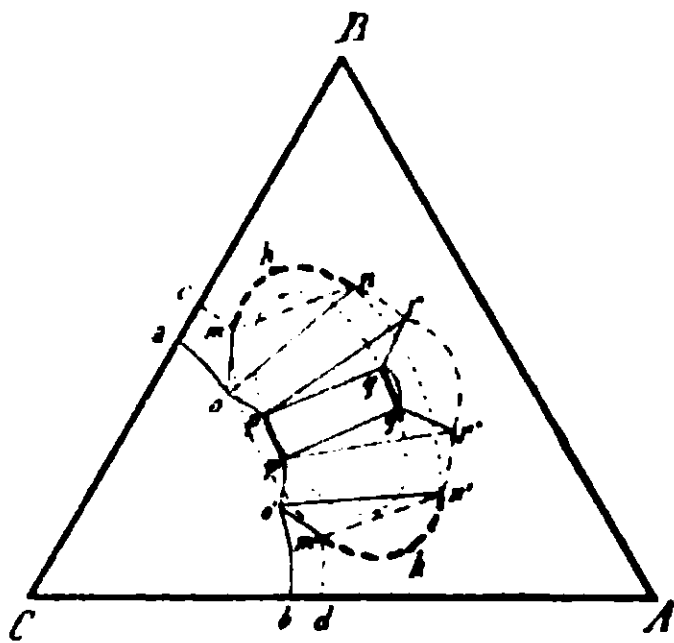



Fig. 7.

Una certa zona quindi della parte di superficie binodale di liquido compresa dentro la rispettiva linea binodale verrà ad individuare equilibri stabili, e nel triangolo delle concentrazioni potremo distinguere: il campo C*aopp'o'b*C, e quello compreso fra il segmento *qq'* della linea binodale di liquido e il segmento *qq'* della linea di liquido, dove esistono stabili i miscugli liquidi omogenei; i campi *acmoa*, *onrpo*, *qrr'q'q*, *p'r'n'o'p'*, *o'm'dbo'* di stabilità dei miscugli eterogenei di un solido ed un liquido; i

triangoli *mno*, *o'n'm'* di stabilità dei miscugli eterogenei di due solidi ed un liquido; i triangoli *prq*, *q'r'p'* di stabilità dei miscugli eterogenei di un solido e due liquidi: il campo *pqq'p'p* di stabilità dei miscugli eterogeni di due liquidi: i campi *mhnm*. *m'n'km'* di stabilità dei miscugli eterogenei di due solidi, ed il campo *cBAdm'kn'r'rnhmc* di stabilità dei miscugli solidi omogenei.

Seguitando ad elevarsi la temperatura, i triangoli *omn*, *rpq*, e *o'm'n'*, *r'p'q'* vanno allontanandosi finchè, coincidendo i punti *m* ed *n* in *h*, e i punti *m'* ed *n'* in *k*, i due triangoli di due solidi - un liquido scompaiono mentre, prima o dopo di essi, scompaiono anche i due triangoli di due liquidi-un solido, perchè vanno a coincidere, nei rispettivi punti limiti della linea di lacuna di liquido, il punto *p* con *q* ed il punto *p'* con *q'*.

Scomparsi i quattro triangoli di tre fasi, le isoterme non si presentano dissimili da quelle descritte da Schreinemakers.

Circa la posizione delle linee di equilibrio univariante rispetto alle linee di lacuna, si può stabilire facilmente che valgono anche qui le regole dedotte sopra.

Anche in questo caso, come in tutti quelli che tratteremo in seguito, può presentarsi un punto invariante di trasformazione nel quale si trovino in equilibrio due solidi e due liquidi; ma la presenza di questo punto modifica solo i fenomeni relativi ai miscugli che vanno ad interessare il quadrilatero formato dai punti rappresentanti le composizioni delle quattro fasi in equilibrio, e non varia i fenomeni caratteristici dei diversi tipi, e quindi quelli dei casi che di questi tipi prendiamo a considerare.

Perciò, pure ammettendo la possibilità del presentarsi in ogni caso di punti invarianti, non faremo più parola di essi, nè dei fenomeni ad essi inerenti.

Fenomeni di solidificazione. Solidificazione di prima specie. — Per le ragioni che abbiamo esposto parlando del caso analogo al presente nei sistemi con una sola lacuna di miscibilità allo stato solido, le curve di equilibrio univariante debbono qui presentare un minimo

Anche in questo caso valgono le regole da noi enunciate in precedenza circa i cammini di solidificazione, e perciò nulla vi è da variare in quel che si è detto sui cammini ideali che i liquidi seguono, nel solidificare, nell'interno della linea di lacuna. Solo è

da notare che i liquidi che pervengono sulla linea di coniugazione passante per il minimo della linea univariante di solido seguono nell'interno della lacuna un cammino ideale che coincide con la stessa retta di coniugazione. e ciò perchè separano in ogni istante l'unico solido individuato dal punto di minimo della linea univariante di solido.

I cammini di solidificazione si presentano perciò come è segnato nella fig. 8, dove p e q sono i punti coniugati della linea di lacuna di liquido che trovansi sulla linea di coniugazione passante per il minimo della linea univariante di solido, e il punto m è il minimo della linea univariante di liquido.

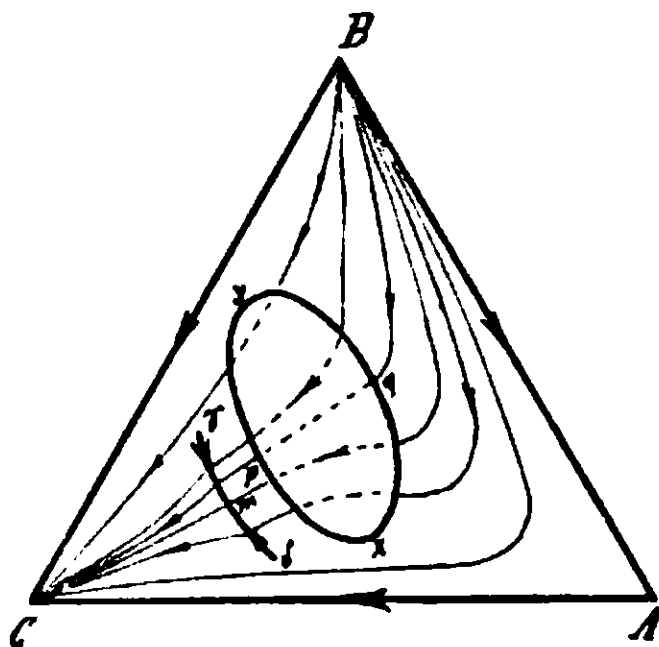



Fig. 8.

Solidificazione di seconda specie. — Il punto di minimo della linea di equilibrio univariante di solido deve stare, per le ipotesi ammesse, sulla retta pq, e. per quel che sappiamo, deve trovarsi dalla parte di q; un miscuglio quindi che trovasi fra questo punto e q porta la composizione del liquido originantesi da esso in q; qui l'equilibrio del sistema dovrebbe diventare univariante, ma siccome il miscuglio viene a trovarsi contemporaneamente anche sulla retta che unisce il punto di minimo ed il punto p, ed il triangolo di tre fasi due liquidi-un solido ha i due lati solido-liquido che coincidono, l'intervallo di temperatura entro il quale ha luogo la trasformazione è ridotto a zero, e la trasformazione ha luogo a temperatura costante. Questo per ragioni analoghe a quelle che abbiamo esposto in precedenza.

Il solido di cristallizzazione non differisce sostanzialmente da quello del primo caso qui discusso: unica differenza è che le linee univarianti di solido e di liquido e le zone rigate comprese

entro le linee di lacuna di liquido e di solido presentano un minimo invece di scendere con continuità come allora succedeva.

***

Un altro caso ci interessa trattare in questo tipo, ed esso si presenta quando, dopo un primo contatto della superficie ζ_1 con la superficie binodale di solido, avvenuto in un piano limite di questa, con innalzamento di temperatura si abbia un secondo contatto della stessa superficie con l'altro piano limita della superficie binodale anzidetta.

Dopo questi contatti già sappiamo come si presentino le linee isoterme, e quindi, se supponiamo che i due rami compresi fra i lati del triangolo delle concentrazioni ed i vertici di liquido dei due triangoli di tre fasi — due solidi e un liquido — che si formano, vadano a toccare la linea binodale di liquido rispettivamente nei due punti limiti, si vede che si vengono uno dopo l'altro a formare altri due triangoli di tre fasi, questa volta però di due liquidi-un solido, i quali, rispetto ai triangoli di tre fasi di prima, si trovano nella reciproca posizione inversa a quella in cui si trovavano nella fig. 7. Mentre prima si trovavano affacciati i due triangoli due liquidi-un solido, e si volgevano reciprocamente i lati di corrispondenza liquido-liquido, ora si trovano affacciati i due triangoli due solidi-un liquido, e si volgono reciprocamente i lati di corrispondenza solido-solido.

Per successivo innalzamento di temperatura scompaiono prima i due triangoli due solidi-un liquido confondendosi in una stessa retta, e poi i due triangoli due liquidi-un solido. Da questo momento in poi le isoterme sono quali le ha descritte Schreinemakers.

Fenomeni di solidificazione. Solidificazione di prima specie. — Nel caso ora descritto le curve di equilibrio univariante debbono presentare un massimo, ed i miscugli che pervengono sulla retta di coniugazione passante per il massimo della linea di equilibrio univariante di solido hanno, per ragioni note, il cammino ideale di solidificazione coincidente col segmento di retta compreso dentro la linea di lacuna liquida.

Solidificazione di seconda specie. I miscugli insistenti sulla linea di coniugazione passante per il massimo della linea di equilibrio univariante di solido hanno un arresto di trasformazione anzichè un intervallo.

Il solido di cristallizzazione è simile a quello del caso precedente; solo è da osservare che le curve di equilibrio univariante e le zone rigate comprese entro le linee di lacuna presentano un massimo anzichè un minimo.

*
* *

Abbiamo finora supposto che il primo contatto avvenga fra la linea di solido con la linea binodale di solido, e la linea di liquido con la linea binodale di liquido sempre in modo analogo in ogni caso: ciò però, se in pratica si può prevedere che avverrà in generale, in teoria non ha ragione di essere e può darsi il caso che, se il primo contatto della linea di solido con la linea binodale di solido avviene in un punto limite di questa, il primo contatto della linea di liquido con la linea binodale di liquido avvenga in un altro punto che non sia un punto limite e viceversa. Questo però nulla modifica nelle nostre considerazioni, e, salvo le caratteristiche speciali di ogni singolo caso, i fenomeni procederanno come abbiamo avanti detto.

Tipo 1-1-2

In questo tipo e nei seguenti non parliamo che di quei casi che lascino prevedere nuovi rapporti, ragione per cui discuteremo senz'altro del caso in cui la fascia eterogenea si presenti dapprima divisa in due rami volgentisi reciprocamente la linea di solido.

In questo caso i due rami della fascia eterogenea vanno successivamente avvicinandosi alla linea binodale di solido, e noi ammettiamo che il primo contatto di questi due rami con la linea binodale di solido avvenga a mezzo della linea di solido nei punti limiti della linea binodale. Per innalzamento di temperatura si formano perciò, prima l'uno e poi l'altro, due triangoli di tre fasi due solidi-un liquido, i quali vanno successivamente avvicinandosi fra loro.

Nel caso presente però avverrà che i due rami della linea di

liquido andranno in seguito a toccare la linea binodale di liquido, e se. per ipotesi. la toccano prima nei punti limiti, si verranno a generare due triangoli di tre fasi due liquidi-un solido, i quali anch'essi andranno successivamente avvicinandosi.

Per questo tipo valgono, come sempre, le regole stabilite riguardo alla posizione reciproca che i diversi triangoli debbono prendere fra loro, e riguardo alle linee di equilibrio univariante descritte dai vertici dei triangoli stessi rispetto alle linee di lacuna.

Solo vi è da notare che la linea univariante di liquido va, nel massimo, a toccare la generatrice di massimo della zona rigata della superfide rigata di solido compresa dentro la linea di lacuna, cosa che può sempre avvenire, purchè la proiezione del punto stesso sia compresa nella proiezione della linea di lacuna suddetta, e sia esterna alla proiezione della linea di lacuna liquida.

I due triangoli due liquidi-un solido debbono, come nel caso immediatamente precedente, andare a confondersi in un unica retta, e la composizione del solido in equilibrio con i due liquidi deve essere rappresentata da un punto esterno della linea binodale di solido, e quindi esterno alla linea binodale di liquido che, per ipotesi, è sempre compresa nella prima. I fenomeni di solidificazione sono perciò a noi tutti noti.

Tipo 1-1-3.

Di questo tipo trattiamo solo il caso in cui il primo contatto fra le superficie ζ non avvenga nella parte concava della superficie ζ_s compresa nell'interno del prisma che ha per base il triangolo delle concentrazioni, nè sulle facce del prisma stesso, ma fra la superficie ζ_l e la superficie binodale di solido.

Come sappiamo, in questo caso il primo contatto deve avvenire nell'interno della linea binodale di solido. La proiezione del punto di contatto deve però essere esterna alla proiezione della linea binodale di liquido, e per innalzamento di temperatura uno dei due rami de'la linea di liquido — che assieme con i due rami della linea di solido individua i rami della fascia eterogenea — deve andare a toccare la linea binodale di liquido.

Elevando ancora la temperatura debbono perciò presentarsi due triangoli di tre fasi due liquidi-un solido, i quali si dispor-

ranno similmente a eome è segnato nella fig. 9, ove, per maggior chiarezza, si è omesso di disegnare il triangolo delle concentrazioni.

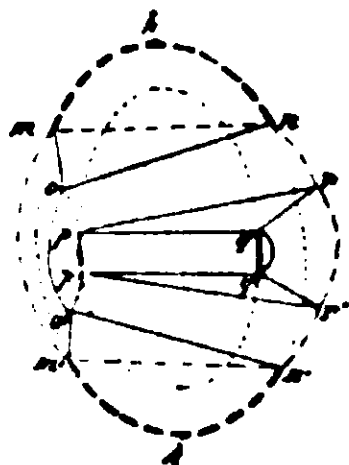



FIG. 9.

Come si vede, le isoterme non si presentano sostanzialmente dissimili da quelle della fig. 7; solo la fascia eterogenea che in questa figura è divisa in due rami terminanti rispettivamente uno su di un lato e uno su di un altro del triangolo delle concentrazioni, nella fig. 9 invece è costituita di un sol ramo ripiegantesi su sè stesso in modo da raccordare i due lati di corrispondenza solido-liquido dei due triangoli due solidi-un liquido i quali non si raccordano con i lati di corrispondenza solido-liquido dei due triangoli due liquidi-un solido.

Vi è però da notare che, mentre nella fig. 7 i punti *o* ed *o'* hanno per origine comune un punto esterno alla linea di lacuna di solido, qui i punti *o* ed *o'* hanno per origine comune un punto interno alla linea stessa, ma naturalmente esterno alla linea di lacuna liquida.

Ciò porta di conseguenza ohe la generatrice di minimo della zona rigata della superficie di solido coincide in un suo punto col minimo della linea univariante di liquido che sappiamo trovasi sulla superficie di liquido.

I fenomeni di solidifioazione, per quel che riguarda la scissione in due liquidi dei miscugli solidificantisi, non differiscono in nulla da quelli del secondo caso del tipo 1-1-1.

Altri tipi.

Degli altri tipi non facciamo parola; solo notiamo ohe, se le isoterme si presentano costituite di un sol ramo, si possono avere i casi descritti trattando del tipo 1-1-1, se le isoterme si presen-

tano costituite di due rami, oltre i casi precedenti si può avere quello studiato nel tipo 1-1-2, e se infine le zone rigate delle superficie di fusione e di solidificazione presentano un minimo può aversi il caso descritto nel tipo 1-1-3.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Sintesi
dell'α-metil-γ-fenilchinolina e dell'α-γ-difenilchinolina

Nota di R. SPALLINO e G. SALIMEI.

(*Giunta il 29 gennaio 1912*)

Geigy e Konigs [1] riscaldando l'ortoamidobenzofenone con acetone e potassa in soluzione alcoolica ottennero l'α-metil-γ-fenilchino lina che in seguito Bayer [2] preparò da cloridrato di anilina con un miscuglio di aldeide ed acetone saturato con acido cloridrico, oppure scaldando la benzoilacetanilide con acido solforico [3].

Riechm [4] nel 1887 cercò di preparare questa base condensando l'acetanilide con acetofenone, ma non riuscì ad isolarla dal prodotto della reazione.

Evidentemente la natura dei corpi che si mettono insieme in tutte queste reazioni, fa sì che il prodotto risultante è sempre inquinato da altre sostanze che rendono difficile la separazione della base e abbassano notevolmente il rendimento.

Noi ritenendo che l'impiego di due sole sostanze in presenza di cloruro di zinco fosse più utile alla preparazione di questa base, abbiamo voluto tornare sulla anzidetta reazione di Riehm e con opportune esperienze siano riusciti a preparare in notevole quantità la α-metil-γ-fenilchinolina fusibile a 98-99°. Ne abbiamo anche studiati i sali e. data la caratteristica proprietà di questi composti di reagire con le aldeidi per la presenza di un gruppo CH_3 in po-

(1) Ber. 18, 2409.
(2) I. f, Prakt. Ch. II. 43. 320.
(3) Ber. 20. 1771.
(4) Am. 1887.

sizione orto rispetto all'azoto, abbiamo preparato il composto con il cloralio.

Infine edotti da queste esperienze seguendo lo stesso metodo abbiamo preparata un'altra base non conosciuta α-γ-difenilchinolina che descriveremo nella parte sperimentale seguente.

Preparazione dell'α-metil-γ-fenilchinolina :

In tubi di vetro fusibile chiusi alla lampada, venne riscaldata una mescolanza di 2 p. di acetanilide, 1 di acetofenone e 2 di cloruro di zinco fuso di recente. Il riscaldamento a 250-300° venne mantenuto per circa quattro giorni, aprendo i tubi di tanto in tanto per scacciare i gas che si formavano : l'assenza di questi dopo tante ore di riscaldamento mostrava che la reazione era finita.

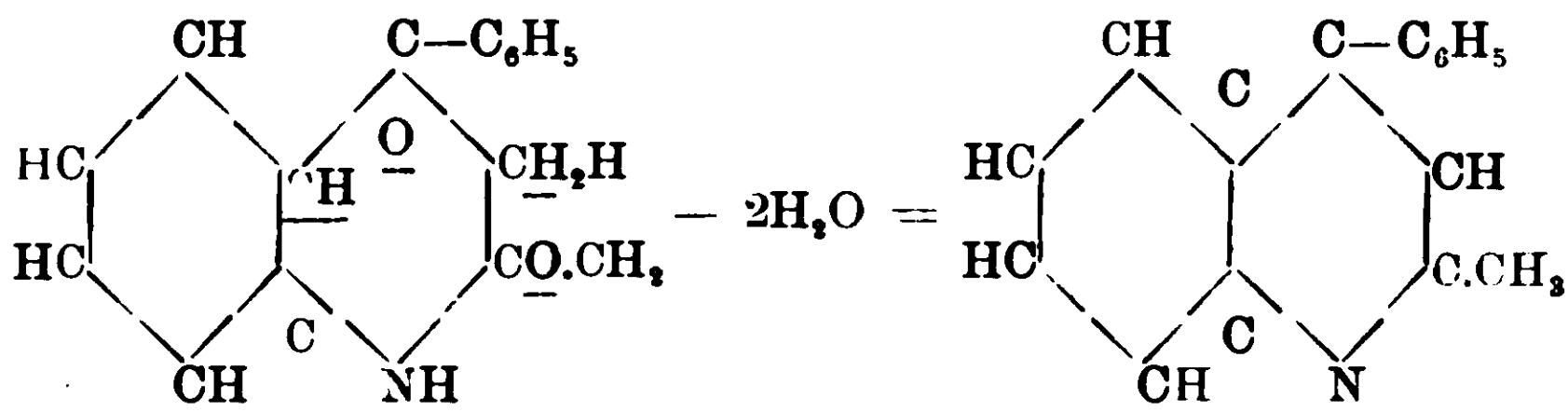
Il prodotto ottenuto, costituito da una massa bruna e resinosa fu ripetutamente estratto con cloroformio, il quale evaporato lasciò indietro un residuo bruno oleoso che fu distillato frazionatamente raccogliendo ogni 50 gradi il liquido che passò fino quasi a 350 gradi.

Il distillato sotto 200° si mostrò essenzialmente costituito da acetofenone indecomposto; nella porzione 200-250°, contenente ancora dell'acetofenone ed acetanilide. cominciò ad aversi presente una sostanza basica, poichè per aggiunta di soluzione alcoolioa fredda di acido picrico, dette luogo ad un piccolo precipitato giallo caratteristico di picrato, insolubile in alcool freddo.

La parte bollente tra 250° fino a quasi 350°, che costituisce la la più gran parte del distillato, si mostrò la più ricca di prodotto basico : con soluzione alcoolica di acido picrico fornì infatti una abbondante quantità di picrato.

Raccolte le diverse porzioni di picrato ottenuto e lavate bene con alcool sul filtro, per avere la base libera, furono riscaldate con soluzione di potassa sino all'ebollizione; dopo raffreddamento la soluzione potassica venne ripetutamente estratta oon etere il quale infine distillato lasciò indietro una sostanza oleosa fluorescente difficicilmente cristallizzabile. Per avere la base cristallina si è dovuto passare per il solfato che decomposto con soluzione diluita di potassa fornì una sostanza che potò essere cristallizzata dall'etere, cloroformio, benzolo ed alcool diluito nei quali è molto solubile; è poco solubile invece in ligroina ed etere di petrolio. I

cristalli si presentano in piccole tavole lucenti fusibili a 98-99°, corrispondenti alla α-metil-γ-fenilchinolina. la reazione per cui si perviene ad essa può esprimersi:

CH, C—C_6H_5, HC, HC, O, H, CH_2H, $CO.CH_3$, C, CH, NH $- 2H_2O =$ CH, C, C—C_6H_5, HC, HC, CH, $C.CH_3$, C, CH, N

Analizzata fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,2440 di sostanza dettero gr. 0,7865 di CO_2 e gr. 0,1355 di H^2O
Gr. 0,4042 » » cc. 21,9 di N a 17° e 762,6 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{13}N$
C %	87.90	87,66
H %	6,17	5,94
N %	6,31	6,40

In acido solforico o cloridrico diluiti la base si scioglie formando soluzioni fluorescenti dalle quali concentrando si hanno i rispettivi sali in aghi bianchi; solfato p. f. 235° e cloridrato p. f. 219°, tutti e due fondono con decomposizione.

Con cloruro di platino la base dà il cloroplatinato che si può cristallizzare da acido cloridrico diluito bollente; fonde a 235° con decomposizione.

Con acido picrico in soluzione alcoolica dà il picrato in bei prismi gialli fusibili a 206-207°: è insolubile in etere.

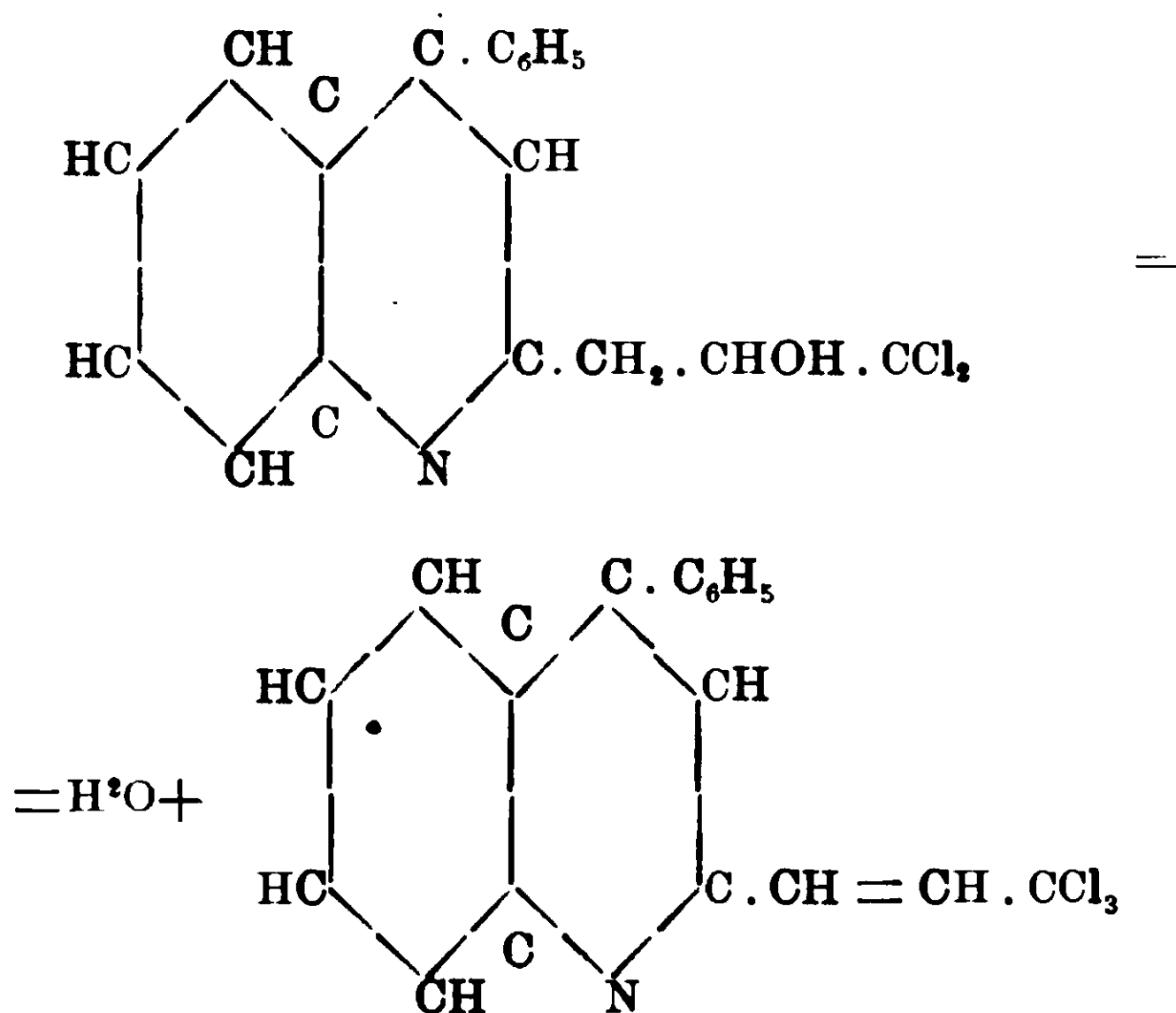
Condensazione dell'α-metil-γ-fenilchinolina:

Riscaldando leggermente a bagnomaria quantità equimolecolari di α-metil-γ-fenilchinolina e di cloralio anidro, dopo pochi istanti la massa liquida si rapprende; la reazione si completa a debole fiamma diretta, per cui infine si ottiene una sostanza oleosa che raffreddata dà un prodotto vetroso fluorescente scuro.

Evidentemente la reazione si compie in due fasi: la massa dapprima rappresa (che non ci siamo curati di isolare) è probabilmente il prodotto di un'aldolizzazione, il quale in seguito per eliminazione di acqua forma il composto a doppio legame:

```
        CH      C . C6H5
       /  \  C  /  \
   HC/     \/      \CH
     |      |       |
     |      |       |
   HC\     /\      /C . CH2 . CHOH . CCl3
      \   / C \   /
       CH       N
```

=

```
            CH      C . C6H5
           /  \  C  /  \
       HC/     \/      \CH
         |      |       |
=H2O+    |      |       |
       HC\     /\      /C . CH = CH . CCl3
          \   / C \   /
           CH       N
```

Questo prodotto grezzo polverato fu lavato con molta acqua e cristallizzato ripetutamente dall'alcool: si presenta sotto forma di aghi bianchi fusibili a 198°. insolubili in acqua, solubili negli ordinari solventi organici ed in solfuro di carbonio.

La presenza del doppio legame in queste composto venne confermata tanto dalla soluzione rosea di permanganato, quanto dal bromo nella soluzione della sostanza in solfuro di carbonio.

Sottoposte all'analisi dette i risultati seguenti:

gr. 0,2357 di sostanza fornirono			gr. 0,9558 di CO_2 e gr. 0,1456 di H_2O
gr. 0.3031	»	»	cc. 8,36 di N a 13° e 747 mm.
gr. 0,2564	»	»	gr. 0,3142 di AgCl

Donde si ha:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{12}NCl_3$
C %.	61,44	61,57
H %	3,81	3,49
N %	4,12	4,04
Cl %	30,31	30,46

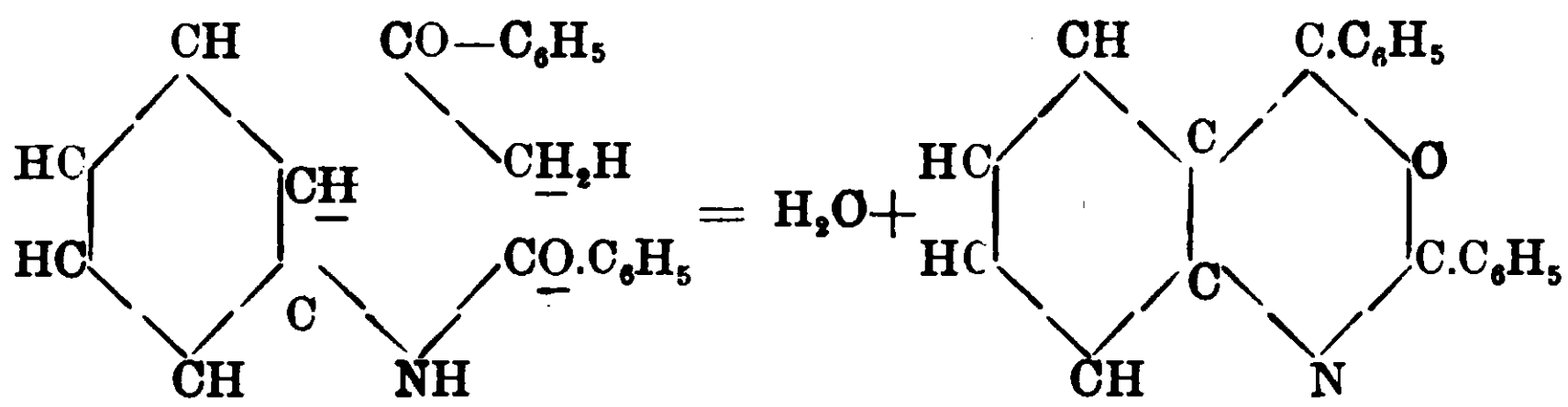
Questi risultati confermano la costituzione del prodotto d anzi descritto; la condensazione avviene sempre col gruppo CH_3 che trovasi in posizione orto rispetto all'azoto, non solo, ma la complessità molecolare dei composti chinolinici rende più agevoli

queste reazioni, sino al punto da rendersi inutile ed anche dannoso il concorso del cloruro di zinco generalmente adoperato in queste reazioni ([1]).

Preparazione dell-α-γ-difenilchinolina.

Con metodo analogo a quello precedentemente descritto abbiamo fatti reagire in tubi chiusi scaldati per più giorni a 200-230° 2 parti di benzaldeide, 1 di acetofenone e 2 di cloruro di zinco fuso di recente.

Anche in questo caso la reazione si compie così:

$$\text{(HC, HC, CH, }\underline{\text{CH}}\text{, C, CH; } CO{-}C_6H_5\text{, } CH_2H\text{, } CO.C_6H_5\text{, NH)} = H_2O + \text{(HC, HC, CH, C, C, CH; } C.C_6H_5\text{, C, } C.C_6H_5\text{, N)}$$

La massa rosso bruna fluorescente, proveniente dai tubi, a reazione finita ancora calda venne fatta colare in un pallone contenente soluzione di potassa caustica con la quale fu fatta bollire.

L'odore chinolinico ed ammoniacale durante l'ebollizione ci mostrò subito la presenza dei prodotti basici, i quali, dopo raffreddamento furono estratti con ripetuti trattamenti di cloroformio.

La soluzione cloroformica venne poscia distillata frazionatamente fin oltre 350°, alla qual temperatura distillò nn prodotto rossastro vischioso fortemente fluorescente, che con soluzione alcoolica di acido picrico generò un abbondante deposito di picrato insolnbile in alcool caldo.

Decomponendo il picrato per ebollizione con potassa caustica la base cercata si presenta ancora oleosa bruna impura, cosicchè noi si penso di trasformarla in solfato e di decomporre ancora una volta la soluzione di questo con della potassa. In questo modo siamo riusciti ad ottenere una polvere rossastra che si lasciò fa-

([1]) Spallino e Cucchiaroni — Rend. Soc. Chim. Ital. vol. I, 1909.

cilmente cristallizzare dai principali solventi organici in aghetti bianchi lucenti fusibili a 106-107°,

All'analisi dette i seguenti risultati:

gr. 0,2222 di sostanza dettero gr. 0,7320 di CO^2 e gr. 0,1078 di H^2O
gr. 0,2032 » » cc. 9,03 di N a 17° e 751 mm.

Dorde si ha:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{15}N$
C %	89,84	89,65
H %	5,39	5,35
N %	5,09	5,00

La base si scioglie facilmente negli acidi solforico e cloridrico e dalle soluzioni per concentrazione si depongono il solfato ed il cloridrato in piccoli aghi gialli ammassati che si decompongono man mano che fondono.

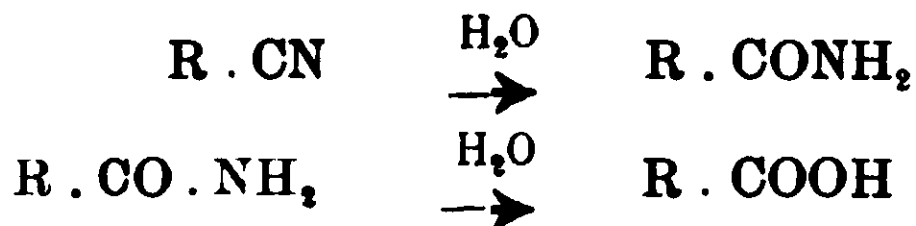
Il cloroplatinato in minutissimi aghi gialli si decompone a 200° senza fondere. il picrato si ha in bellissimi aghetti gialli fusibili a 198°, insolubili in alcool ed in etere. Le analisi e la formazione dei sali ci dahno ragione della costituzione di questo composto chinolinico con due gruppi fenilici in posizione α-γ- esso non reagisce con le aldeidi e ciò conferma sempre il fatto che soltanto il gruppo metilico in posizione orto rispetto all'azoto può in questi composti dare prodotti di condensazione.

Sulla saponificazione di un cianidrazone.
Nota di C. GASTALDI.

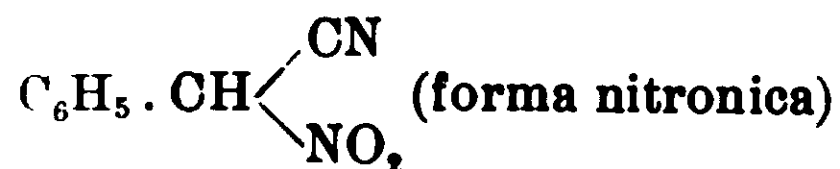
(Giunta il 23 marzo 1912).

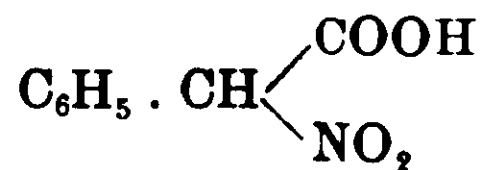
È noto che il gruppo cianogeno —CN è facilmente saponificato dagli acidi o dagli alcali diluiti e che la trasformazione di detto gruppo in quello carbossilico avviene in due tempi formandosi prima l'amide e poi l'acido

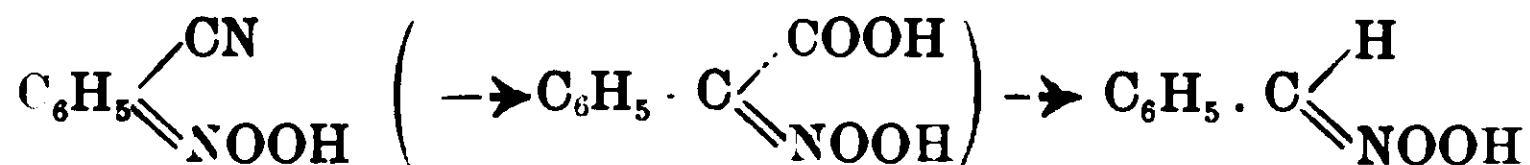
$$R.CN \xrightarrow{H_2O} R.CONH_2$$

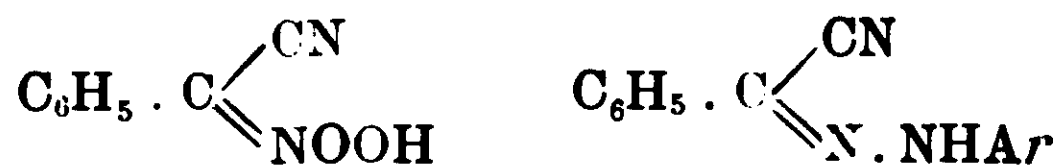
$$R.CO.NH_2 \xrightarrow{H_2O} R.COOH$$

Per contro Wislicenus e Endres [1] riscaldando il fenilciannitrometano

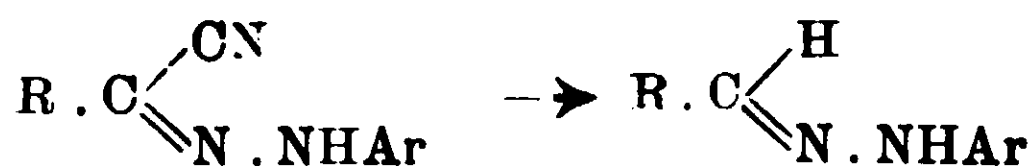
[1] Berichte, 35, 1755, (1902).

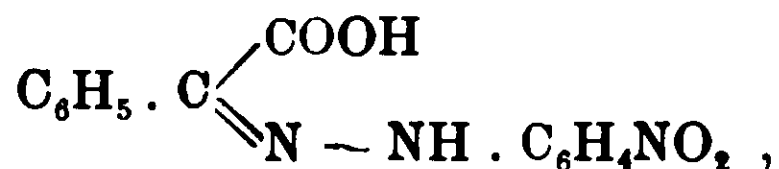
$$C_6H_5 . CH\left\langle\begin{matrix} CN \\ NO_2 \end{matrix}\right. \quad \text{(forma nitronica)}$$

con idrato sodico, invece dell'acido nitrofenilacetico

$$C_6H_5 . CH\left\langle\begin{matrix} COOH \\ NO_2 \end{matrix}\right.$$

ottennero il fenilnitrometano $C_6H_5 . CH_2 . NO_2$ il quale risulta in seguito ad eliminazione di ammoniaca e di anidride carbonica

$$C_6H_5 C\left\langle\begin{matrix} CN \\ NOOH \end{matrix}\right. \left(\rightarrow C_6H_5 . C\left\langle\begin{matrix} COOH \\ NOOH \end{matrix}\right.\right) \rightarrow C_6H_5 . C\left\langle\begin{matrix} H \\ NOOH \end{matrix}\right.$$

L'analogia fra la formula di costituzione del fenilciannitrometano (forma nitronica) e quella degli arilidrazoni della fenilcianformaldeide

$$C_6H_5 . C\left\langle\begin{matrix} CN \\ NOOH \end{matrix}\right. \qquad C_6H_5 . C\left\langle\begin{matrix} CN \\ N . NHAr \end{matrix}\right.$$

m'aveva fatto supporre che quest'ultimi si comportassero in modo simile dando origine ai corrispondenti arilidrazioni della benzaldeide

$$R . C\left\langle\begin{matrix} CN \\ N . NHAr \end{matrix}\right. \rightarrow R . C\left\langle\begin{matrix} H \\ N . NHAr \end{matrix}\right.$$

Invece dalle esperienze che qui riferisco risulta che l'o–nitrofenilidrazone della fenilcianformaldeide saponificato con potassa alcoolica dà *l'o-nitrofenilidrazone dell'acido benzoilformico* (fenilgliossico)

$$C_6H_5 . C\left\langle\begin{matrix} COOH \\ N - NH . C_6H_4NO_2 \end{matrix}\right. ,$$

cioè a differenza di quanto avviene nel caso studiato da Wislicenus e Endres (loc. cit.), m'è stato possibile isolare il prodotto diretto della reazione e passare poi da questo all'idrazone della benzaldeide eliminando anidride carbonica per semplice riscaldamento alla temperatura di fusione.

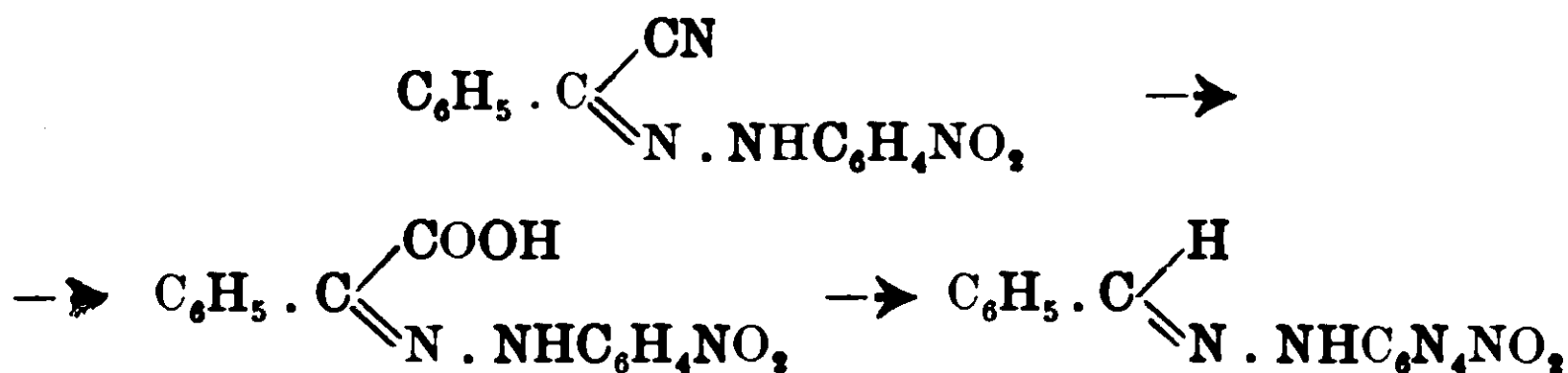
La reazione da me studiata m'à permesso inoltre di fornire una prova diretta della costituzione dei composti che risultano per azione dei sali di diazonio sul sale sodico del fenilciannitrometano

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown NOONa \end{matrix} \xrightarrow{ClN_2Ar} C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown N . NHAr \end{matrix}$$

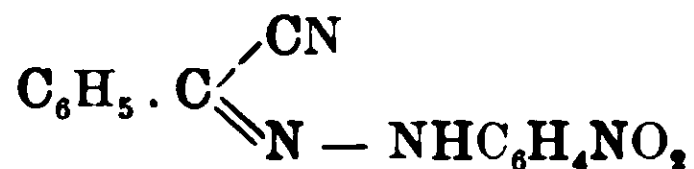
e di dimostrare in modo indubbio che il nitrogruppo legato al-l'atomo di carbonio alifatico passa ai nucleo benzolico.

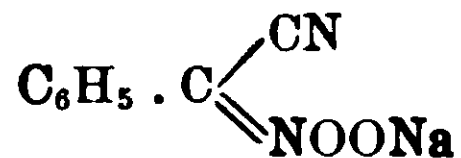
Per comodità di lavoro ho scelto l' *o-nitrofenilidrazone della fenil-cian-formaldeide e da questo ho ottenuto per saponificazione l'o-nitro-fenilidrazone dell'acido benzoilformico* e per successiva fusione *l'o-nitrofenilidrazone della benzaldeide.*

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown N . NHC_6H_4NO_2 \end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown N . NHC_6H_4NO_2 \end{matrix} \rightarrow C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown N . NHC_6N_4NO_2 \end{matrix}$$

Data la facilità colla quale si possono ottenere i nitroarilidrazoni della fenilcianformaldeide è evidente che la reazione ora esposta costituisce un semplice metodo di preparazione degli idrazoni dell'acido benzoilformico e specialmente di quelli che richiederebbero l'impiego di idrazione sostituite difficili a ottenersi.

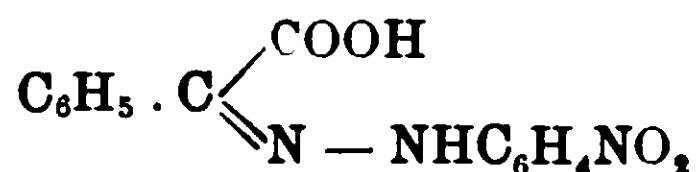
L' o-nitrofenilidrazone della fenilcianformaldeide

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown N - NHC_6H_4NO_2 \end{matrix}$$

fu da me preparato secondo le indicazioni di Ponzio [1] facendo cioè gocciolare in una soluzione ben raffreddata di acetato di fenildiazonio una soluzione acquosa al 5 °/₀ della quantità equimolecolare del sale sodico del fenilcianisonitrometano (sale sodico del fenilisonitrometano)

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown NOONa \end{matrix}$$

Il prodotto della trasposizione intramolecolare contiene l' o e il *p*-nitrofenilidrazone della fenilcianformaldeide che si separano fondandosi sulla diversa solubilità dei due isomeri nel benzolo. L' o-idrazone che è solubile a freddo in detto solvente si purifica poi per cristallizzazione dall'acetone e si fonde allora a 187°.

[1] Gazz. Chim. ital. 39, II, 546, (1909).

o-nitrofenilidrazone dell'acido benzoilformico

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown\!\!\diagdown N - NHC_6H_4NO_2 \end{matrix}$$

Si ottiene con rendita del 30 % riscaldando a ricadere per tre ore l'o-nitrofenilidrazone della fenilcianformaldeide con potassa alcoolica al 10 %. Dopo raffreddamento si acidifica con acido cloridrico diluito per il che l'*o nitrofenilidrazone dell'acido benzoilformico*

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NHC_6H_4NO_2 \end{matrix}$$

si separa in fiocchi giallo bruni. Cristallizzato dal benzolo si presenta in mammelloni giallo chiari fusibili a 180°-181° con decomposizione.

I. — gr. 0,2011 di sostanza fornirono gr. 0,4347 di anidride carbonica e gr. 0,0780 di H_2O.

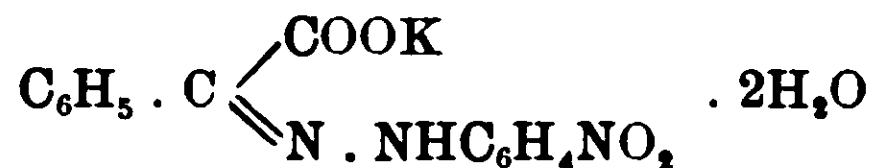
II. — gr. 0,1278 di sostanza fornirono cm³ 15.7 di azoto ($H^0 =$ $= 747.5$ $t = 12$) ossia gr. 0,01840927. Cioè su cento parti :

	Trovato		Calcolato per $C_{14}H_{11}O_4N_3$
	I	II	
Carbonio	58,95	—	58,95
Idrogeno	4,39	—	3,85
Azoto	—	14,40	14,73

È molto solubile in etere ed acetone, discretamente a caldo in alcool, pochissimo in ligroina.

Si scioglie negli idrati alcalini con colorazione rossa dando sali.

Sale potassico dell'o-nitrofenilidrazone dell'acido benzoilformico

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup COOK \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NHC_6H_4NO_2 \end{matrix} . 2H_2O$$

Si ottiene nel modo migliore sciogliendo l'idrazone in acetone e neutralizzando esattamente con soluzione diluita di idrato potassico.

Per eliminazione dell'acetone si separa con due molecole di acqua di cristallizzazione in lamine appiattite rosse.

I. gr. 0,0885 di sostanza fornirono cm³ 9,2 di azoto ($H^0 = 748$ $t =$ $= 23,5$) ossia gr. 0.0102755

II. gr. 0,1098 di sostanza fornirono 11.8 cm^3 di azoto (H^0 = 744,4 t = 27) ossia 0;0129093.

III. gr. 0,2032 fornirono gr. 0.0445 di K_2SO_4

IV. gr. 0,2032 di sostanza mantenuta in essicatore a vuoto fino a peso costante perdettero gr. 0,0202 di aequa. Cioè su cento parti:

	Trovato				Calcolato per $C_{14}H_{10}O_4N_3K \cdot 2H_2O$
	I	II	III	IV	
Azoto	11,61	11,76	—	—	11,70
Acqua	—	—	9,94	—	10,03
Potassio	—	—	—	10,78	10,89

È solubilissimo a freddo in alcool e acetone. insolubile in ligroina e etere. A caldo i solventi lo alterano. Essicato nel vuoto perde completamente l'acqua di cristallizzazione alla temperatura ordinaria.

Sale d'argento dell' o-nitrofenilidrazone dell'acido benzoilformico

$$C_6H_5 \cdot C \begin{cases} COOAg \\ N \cdot NHC_6H_4NO_2 \end{cases}$$

Precipita trattando la soluzione acquosa del sale potassico con nitrato d'argento. Cristallizzato dall'alcool si presenta in polvere cristallina rossa.

gr. 0.2094 di sostanza diedero gr. 0,0574 di argento. Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{10}O_4N_3Ag$
Argento	27,41	27,53

o-nitrofenilidrazone della benzaldeide

$$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_4NO_2.$$

Si ottiene scaldando a temperatura alquanto superiore a quella di fusione l'o-nitrofenilidrazone dell' acido benzoilformico.

Cessato lo sviluppo di anidride carbonica si cristallizza il prodotto ottenuto prima dal benzolo poi dall'alcool. Si presenta così

in prismi rossi fusibili a 187° identici in tutte le loro proprietà al composto già ottenuto da Bisohler [1].

gr. 0,1068 di sostanza diedero
cm³ 16,2 di azoto (H° = 737,5 t = 14) ossia gr. 0.0185579

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{11}O_2N_3$
Azoto	17,38	17,43

Sassari, Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologia della R. Università, Marzo 1912.

Sui prodotti di esplosione dell'acido cianidrico

Nota di G. SALOMONE.

(Giunta l'11 aprile 1912).

Se non è ancora ben conosciuta la natura delle sostanze che si formano nella decomposizione spontanea deil'acido cianidrico più o meno acquoso, ancor meno si conosce intorno alle sostanze che prendono origine nell'esplosione violenta dell'acido cianidrico anidro. La bibliografia non è molto diffusa su queste sostanze, benchè si registrino abbastanza numerose le esplosioni di acido cianidrico, prodotte tutte da cause indeterminate.

Citando le principali, ricorderò che nel 1861 il prof. Campani dell'Università di Siena, descrive una violenta esplosione di acido cianidrico avvenuta nel suo laboratorio e fra i prodotti formatisi accenna ad una sostanza bruna, azotata, con odore di acido prussico, poco solobile in acqua e alcool, assai più nella potassa caustica, molto solubile in aoido acetico e in acido nitrico bollente. Il Campani ricorda pure la presenza di un'altra sostanza nera, insolubile nella potassa e di piccole quantità di urea.

Nell'agosto del 1862 il prof. Pollacci [2], in un caso di esplosione analogo, osservava la presenza di una sostanza nera, con tendenza al grigio, parte in polvere e parte in aggregati poco coerenti, secchi. La sostanza era insipida, con odore leggero di acido prussico, parzialmente solubile in acqua, meno in alcool e nell'etere da cui si separavano cristallini a losanga e a foglie di

[1] Berichte, 22, 28o3.
[2] Boll. Chim. Farmac. 1907,VI, 237.

felce. Saggi qualitativi dimostrarono la presenza nella soluzione acquosa di acido cianidrico e di ammoniaca; negativa riuscì la ricerca dell'urea e dell'acido formico.

Nella memoria citata il Pollacci ricordava altre esplosioni di acido cianidrico anidro, una avvenuta nel 1898 a Oggiono, presso il farmacista Scotti, una seconda nel 1904 nel laboratorio di Chimica Generale dell'Università di Pavia, e parecchie altre verificatesi, sempre con acido cianidrico anidro, negli stabilimenti Carlo Erba.

Nella stessa memoria del 1907 il Pollacci pubblicava i risultati di alcune ricerche sulla sostanza nera, raccolta nell'esplosione, giungendo a considerarla come acido cianidrico condensato o polimerizzato.

Nel mattino del 26 febbraio dell'anno in corso nel Laboratorio chimico dell'Istituto tecnico di Pinerolo avveniva una violentissima esplosione di circa 100 gr. di acido cianidrico anidro, racchiuso in una boccetta in vetro giallo, a tappo smerigliato, poste in una piccola vetrina assieme ad altri barattoli. L'acido era stato preparato circa due mesi prima con il metodo Wöhler, partendo da ferrocianuro potassico e acido solforico; titolava 95-96 % di CHN ed era perfettamente puro. La luce solare non colpiva direttamente la boccetta, la quale non venne mai adoperata e non subì che scosse leggere prodotte dall'aprire o chiudere l'usciolo della vetrina. L'esplosione, provocata forse da una di queste scosse, fu, come dissi, violentissima, senza fortunatamente recarmi gravi lesioni, quantunque vicinissimo. La camera venne immediatamente invasa da fumi biancastri, con odore acutissimo di acido cianidrico, mentre la vetrina e i barattoli vicini venivano alquanto danneggiati. La boccetta contenente l'acido esploso era ridotta in piccoli frammenti, ricoperti da una sostanza bruna, d'apparenza carboniosa, che raccolsi, dopo una ventina di minuti, nella maggior quantità possibile: circa 18 gr.

Le ricerche da me fatte per riconoscere la natura di questa sostanza non hanno dato tutti i risultati che speravo; tuttavia il piccolo contributo di fatti che io esporrò brevemente potrà esser utile per ulteriori indagini.

*
* *

La sostanza raccolta si presenta in grumi amorfi, poco consistenti, colorati in bruno opaco, con odore molto leggero di mandorle amare. Per riscaldamento in un tubo d'assaggio unito ad un apparecchio per l'assorbimento dei gas, si sviluppano vapori biancastri dall'odore di mandorle amare e costituiti da acido cianidrico. facilmente riconoscibile con le sue sensibili reazioni. Contemporaneamente si mettono in libertà, però in quantità molto minore, ammoniaca e ossido di carbonio, in particolare quando il tubo d'assaggio vien portato oltre i 150°. Come già aveva osservato il Poilacci, tanto l'acido cianidrico quanto l'ammoniaca non esistono preformati nella sostanza nera, ma da questa sono tosto ottenuti, quando la si riscaldi oppure si faccia agire su essa dell'acqua.

L'acqua fredda e calda, l'acido cloridrico conc. e bollente non sciolgono completamente la sostanza nera. L'acido nitrico a caldo la porta quasi per intero in soluzione. dando un liquido colorato in giallo rossastro, da cui, per raffreddamento, si separa una sostanza semicristallina, giallastra, che fornisce in modo molto netto la reazione della muresside, ma nessun'altra caratteristica dell'acido urico. La piccola quantità di sostanza trattata con acido nitrico mi ha impedito ogni ulteriore indagine su questo punto.

L'alcool, l'etere, il benzene non dissolvono completamente la sostanza nera; trattandone circa 4 gr. successivamente con acqua, alcool e con etere solforico, io ho ottenuto ancora più di mezzo grammo di residuo bruno, che per riscaldamento liberava acido cianidrico e ammoniaca. Cessando di riscaldare non era più possibile riconoscere in esso la presenza di acido prussico con le sensibili reazioni del Liebig e dell' Ittner. Forse tale residuo non è che acido cianidrico polverizzato. simile a quello esaminato dal Pollacci; la composizione centesimale corrisponde infatti a questa ipotesi :

Calcolato per NCH		Trovato nell'analisi
C	44,44	44,23
N	51,85	52,02
H	3,70	3,82.

La soluzione acquosa, ottenuta facendo bollire con acqua distillata per alcuni minuti un po' della sostanza nera raccolta nella

esplosione, è colorata in giallo bruno e contiene, oltre a molto acido cianidrico, delle piccole quantità di formiato ammonico e forse anche di formamide. Per evaporazione su b. m. si ottiene un tenue residuo colorato in bruno, che non fornisce direttamente le reazioni dell'acido prussico e neppure quelle dell'ammoniaca e dell'acido formico: ma riscaldando moderatamente tosto queste tre sostanze si riproducono, in modo particolare, le due prime. Per riscaldamento a temperatura superiore ai 500° il residuo bruno volatilizza compietamente.

Il comportamento di cotesto residuo è poco dissimile d quello della sostanza esaminata nel 1906 dal Pollacci, il quale non ha però osservato la presenza dell'acido formico, che, allo stato di sale ammonico. certo proviene dall'idratazione dell'acido cianidrico. Con la presenza dell'acido formico resta ohiarita la formazione di ossido di carbonio nei prodotti gassosi che si sollevano per riscaldamento a temperatura elevata della sostanza nera, essendo questo composto dei carbonio uno dei prodotti della decomposizione pirognistica dell'acido formico.

Per estrazione prolungata durante 24 ore, alla temperatura ordinaria, della sostenza nera con etere solforico anidro. io ho potuto isolare, dopo evaporazione del solvente, un liquido oleoso, che. nell'essiccatore a vuoto. cristallizzò, in bei prismetti incolori, senz'acqua di cristalliztazione, molto solubili nell'etere e nel benzene. insolubili in acqua ed alcool. Circa 11 gr. della sostanza raccolta dopo l'esplosioae fornirono circa 7 gr. di questo composto cristallino. che corrisponde nella composizione centesimale all'acido cianico :

Calcolato per HCNO		Trovato nell'analisi
H	2.32	2,41
C	27.90	27,84
N	32.55	32,63
O	37.23	37,12.

Il composto in questione non è però nè acido cianico, nè la ciamelide e neppure il trimero, l'acido cianurico. Si differenzia dall'acido cianico per reazioni ben diverse, ad es. non fornisce con

l'acetato di cobalto, come ha indicato lo Schneider [1], alouna colorazione azzurra. Dall'acido cianurico diversifica per la sua solubilità nell'etere e perchè trattato con soluzione diluità di solfato di rame ammoniacale non dà origine al precipitato cristallino violetto di cianurato rameico ammonico del Wiedemann, ma soltanto una colorazione verdastra.

Il composto differisce anche dall'azulmina di Lessoeur e Rigault [2] e da quella isolata dal Lange [3] non solo per il diverso punto di fusione, ma anche perchè per ebollizione con acqua di barite non forma affatto ammoniaca e glicocolla.

Ho determinato crioscopicamente il peso molecolare del composto in soluzione benzenica:

Peso del benzene	gr. 13,50
» della sostanza disciolta	» 0,076
Temperatura di congelamento del solvente . .	3°.72
» » della soluzione .	3°,59
Concentrazione della soluzione per 100 gr. di solvente	0,562

$$m = \frac{0,562 \times 50}{0^{\circ}.13} = 216.15$$

Tale peso molecolare corrisponde alla formola $C_5H_5NO_5$ (peso molecolare teorico 215), e lascia quindi supporre che la sostanza sia un pentapolimero dell'acido cianico. A questa ipotesi sono condotto anche dallo studio di due sali metallici ottenuti.

La sostanza cristallina trattata con eccesso di potassa caustica in soluzione acquosa si scioglie completamente a mite calore; ma per raffreddamento si separa poco a poco un precipitato cristallino bianco, in tavole romboidali, corrispondenti alla formola:

$$C_5H_2K_3N_5N_5O_5 + 6H_2O.$$

Per riscaldamento su lamina di platino si decompone lentamente, lasciando un residuo bianco costituito da cianuro potassico.

Alcuni cristalli di questo composto trisodico, sciolti in acqua e trattati con soluzione acquosa di nitrato di argento, abbandonano

(1) B. t. 28, pag. 1540.
(2) Monit. scientif. t. X, pag. 339.
(3) B. 1873, pag. 99. — Gazzetta chimica, 1873, pag. 206.

un precipitato bianco, quasi caseoso, insolubile in ammoniaca. Il sale raccolto e fatto essicare nel vuoto corrisponde alla formola

$$C_5H_2Ag_2N_5O_5 + H_2O.$$

Non annerisce alla luce e non detona per riscaldamento.

Non credo quindi di errare nel supporre che il prodotto cristallizzato estratto dall'etere risulti dalla polimerizzazione di 5 molecole di acido cianico; io lo indicherò con il nome di *acido pentaciamico*.

Per riscaldamento esso fonde a 148°.5 in un liquido che imbrunisce con l'elevarsi della temperatura e si decompone verso i 370° dando vapori bianchi di acido cianico facilmente condensabili; continuando a riscaldare detona con violenza, senza lasciare residuo, esalando un sensibile odore di mandorle amare.

Per trattamento con acido nitrico conc. l'acido pentacianico abbandona un liquido oleoso, rosso bruno; dopo averlo separato dallo strato acido sottostante, vi ho fatto agire zinco e acido cloridrico e in pochi minuti si è formato un liquido sempre oleoso. ma colorato in giallo paglierino, alquanto solubile in acqua. La soluzione acquosa addizionata di una goccia di percloruro di ferro si è colorata in verde sporco, e trattata invece con acqua di bromo ha lasciato deporre uno sostanza giallo-arancio.

Mi duole che la piccola quantità di sostanza a mia disposizione non mi abbia lasciato mettere in chiaro questa reazione. che avrebbe senza dubbio portato alla conoscenza della struttura dell'acido pentacianico, composto non ancor descritto da alcuno. a quanto io sappia.

Pinerolo, Istituto tecnico, aprile 1912.

Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente.

Nota di L. MASCARELLI e B. TOSCHI.

Le ricerche precedentemente compiute [1] avevano dimostrato che ogni qualvolta si applica la reazione diazoica a derivati del difenile contenenti due gruppi amminici nelle due posizioni *orto* e poi si scompone il prodotto tetrazoico, così ottenuto, con ioduro di potassio, l'andamento della reazione non è completamente normale. Difatti la sostituzione dello iodio ai gruppi amminici avviene (per tutti i derivati del difenile con cui sperimentammo sinora: e cioè o-o'-diamminodifenile; o-o'-diammino-*p*-*p*'-dimetildifenile; o-o'-diammino-*m*-*m*'-dimetildifenile) con rendimento scarso: invece del prodotto biiodurato in posizione *orto*, si ottiene un composto isomero con esso. Tale andamento anomalo della reazione venne spiegato colla tendenza che ha lo iodio di funzionare da trivalente, per cui il prodotto, che in tali condizioni si origina, deve ritenersi essere il ioduro di una base iodoniea avente un nucleo eterociclico costituito da quattro atomi di carbonio e uno di iodio trivalente [2].

Data la facilità con cui lo iodio tende a costituire nuclei eterociclici pentatomici, noi ci siamo proposti di applicare la stessa reazione a derivati del difenilmetano, i quali, per analogia, avrebbero dovuto dar origine a prodotti ciclici aventi lo iodio in un nucleo di sei termini.

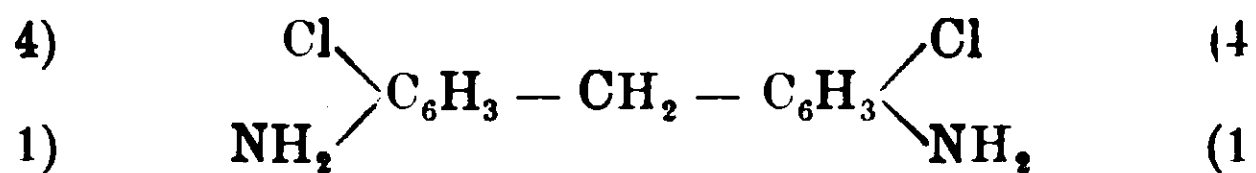
Già abbiamo accennato in una Nota precedente [3] quale era

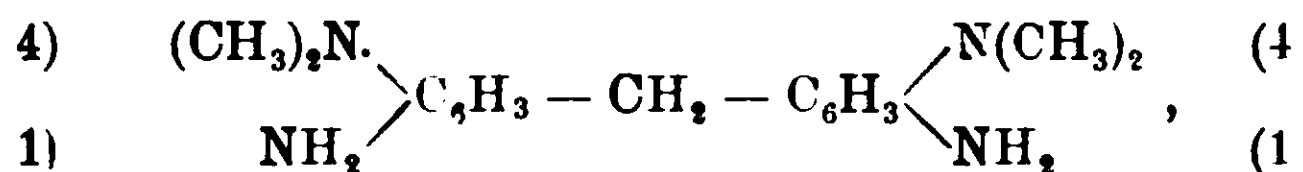
(1) L. Mascarelli, Rend. R. Accad. Lincei, *16*, II, 562 (1907); *17*, II, 580 (1908); *18*, II, 190 (1909); *19*, II, 308 (1910); e Chemiker Zeitung, 1910, nr. 2.

(2) Da qualche tempo ho intrapreso delle ricerche sull'andamento della reazione di Sandmeyer nella serie dei derivati *o-o'*-diamminici del difenile: sfortunatamente, esse, per vari contrattempi, non poterono ancora essere condotte a termine. Recentemente Dobbie, Fox e Gauge (Journ. Chem. Soc. London, 1911, 1615) hanno preparato l'*o-o'*-dibromodifenile e l'*o-o'*-diclorodifenile partendo dall'*o-o'* diamminodifenile. I risultati ottenuti da questi autori, e specialmente la constatazione della formazione di fenazone, concordano perfettamente con alcuni miei risultati, i quali fin dal 1910 sono raccolti nella tesi di laurea del dott. Braccio e che poi vennero di nuovo presi in esame nella tesi del dott. Treche nel 1911. Avrò modo di ritornare su questo argomento, quando saranno finite le ricerche in proposito. L. MASCARELLI.

(3) Rend. R. Acc. Lincei, *19*, II, 338 (1910).

la via che ci proponemmo di seguire. Le ultime esperienze confermarono quanto gia osservammo allora; nelle ripetute ricerche fatte non ottenemmo prove convincenti di formazione di basi iodoniche quando si scompone con ioduro potassico il composto tetrazoico derivante dall'*o*-o'-diammino-*p*-*p*'-diclorodifenilmetano:

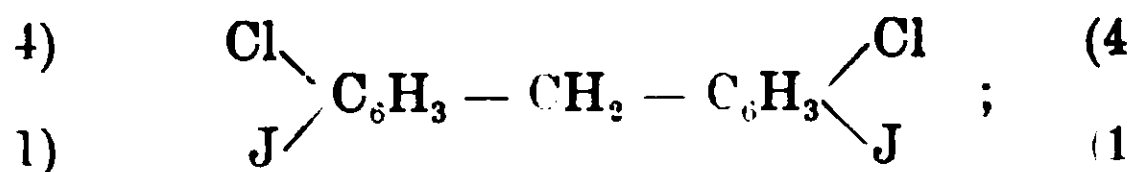
$$\begin{matrix} 4) \\ 1) \end{matrix} \quad \begin{matrix} Cl \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3 - CH_2 - C_6H_3\!<\!\!\begin{matrix} Cl \\ NH_2 \end{matrix} \quad \begin{matrix} (4 \\ (1 \end{matrix}$$

Una sola volta, operando con *o*-o'-diammino-*p*-*p*'-tetrametildiamminodifenilmetano

$$\begin{matrix} 4) \\ 1) \end{matrix} \quad \begin{matrix} (CH_3)_2N \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3 - CH_2 - C_6H_3\!<\!\!\begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ NH_2 \end{matrix} , \quad \begin{matrix} (4 \\ (1 \end{matrix}$$

riuscimmo ad isolare pochi centigrammi di una polvere gialliccia fondente a 220-225^0, la quale dava in modo non dubbio le reazioni proprie delle basi iodoniche.

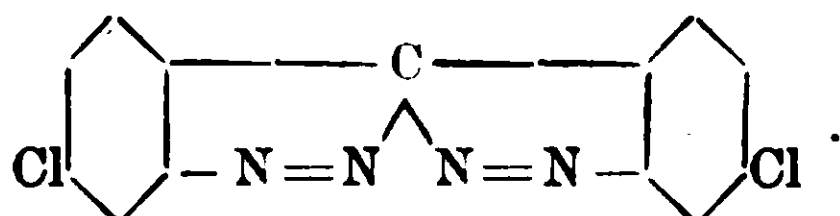
La scarsità del prodotto non ci permise di stabilire la natura vera della sostanza, e solo può lasciarci qualche speranza in un risultato più fortunato di nuovi tentativi. La maggiore difficoltà, che si incontra nell'operare con o-o'-diammino-*p*-*p*'-tetrametildiammino-difenilmetano, è quella già accennata nella Nota precedente (loo. cit.), cioè la tendenza del suo derivato tetrazoico a passare. per scomposizione, a derivato ossidrilato.

Sebbene i tentativi ulteriori da noi fatti coll'-o-*o*'-diammino-*p*-*p*-'diclorodifenilmetano abbiano avuto esito negativo per quanto riguarda la formazione di composti ciclici contenenti lo iodio plurivalente in un nucleo di sei atomi, tuttavia non ci pare privo di interesse riassumere i risultati avuti. anche per mettere in evidenza le reazioni secondarie che avvengono, le quali, se non sono forse la causa diretta dell'insuccesso, a determinar questo certo contribuiscono.

Quando si sottopone l'o o-'diammino-*p*-*p*'-dicloro-difenilmetano alla azione dell'acido nitroso, se ne ottiene con facilità il derivato tetrazoico; questo poi, a contatto con ioduro potassico, reagisce e forma in prevalenza l'*o*-o'-düodio-*p*-*p*'-dicloro-difenilmetano:

$$\begin{matrix} 4) \\ 1) \end{matrix} \quad \begin{matrix} Cl \\ J \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3 - CH_2 - C_6H_3\!<\!\!\begin{matrix} Cl \\ J \end{matrix} ; \quad \begin{matrix} (4 \\ (1 \end{matrix}$$

contemponaneamente però si origina in quantità non trascurabile una sostanza praticamente insolubile a freddo negli ordinari solventi, la quale, dopo purificazione da molto alcool bollente, si presenta in scagliette di color giallo oro, brillanti, scomponentisi a 260-265°. L'analisi elementare diede valori corrispondenti alla formola $C_{13}H_6N_4Cl_2$.

Le condizioni in cui tale sostanza prende origine, e il suo contegno, ci fanno attribuire ad essa la costituzione:

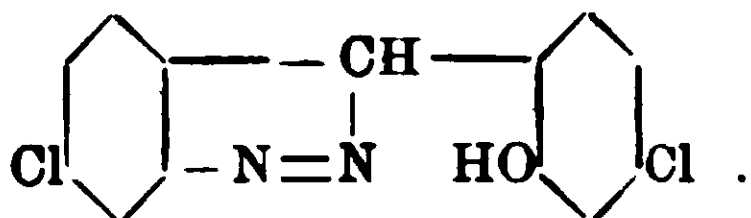
```
  /\---------C---------/\
 |  |       /\        |  |
Cl\/ - N=N    N=N -  \/Cl
```

Difatti Duval [1], facendo agire l'acido nitroso (da nitrito alcalino e un acido) su derivati del difenilmetano contenenti due gruppi amminici in posizione *orto*, potè ottenere ultimamente composti aventi proprietà simili a questa sostanza, ai quali egli attribuisce la costituzione sopra accennata e che egli chiama derivati endobisazoici.

Pochi giorni dopo la pubblicazione di un sunto di questa Nota nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei [2] è comparsa una Nota dello stesso Duval [3] il quale, dopo aver preparato l'o-o'-diamino-p-p'-diclorodifenilmetano secondo le indicazioni date da noi [4] ha ottenuto da questo prodotto l'o-o'-bisendoazo-p-p'-diclorodifenilmetano. Le proprietà che egli vi attribuisce concordano con quelle che noi diamo nella parte sperimentale. Il punto di fusione di *circa* 300° da lui trovato dipende con tutta verosimiglianza dal diverso solvente usato nel cristallizzare il prodotto, e dal fatto che tali sostanze non hanno un punto di fusione netto.

Sono caratteristiche dei derivati endobisazoici non solo la stabilità e la poca solubilità, ma anche il fatto che, per azione dell'acido solforico, uno solo dei nuclei azotati si apre, e si origina il derivato o-ossiendoazoico relativo [5]. Il nostro prodotto, fondente a 260°-265° (*p-p'*-dicloroendobisazodifenilmetano), ci fornì per tale trattamento un derivato dal p. f. 249-252°, solubile facilmente in alcali.

(1) Bull., (4), 7, 852.
(2) Rend. R. Acc. Lincei *21*, I, 145 (1912).
(3) C. r. *154*, 780 (1912).
(4) Rend. R. Acc. Lincei *19*, II, 338 (1910).
(5) Duval, Bull., (4), 7, 915.

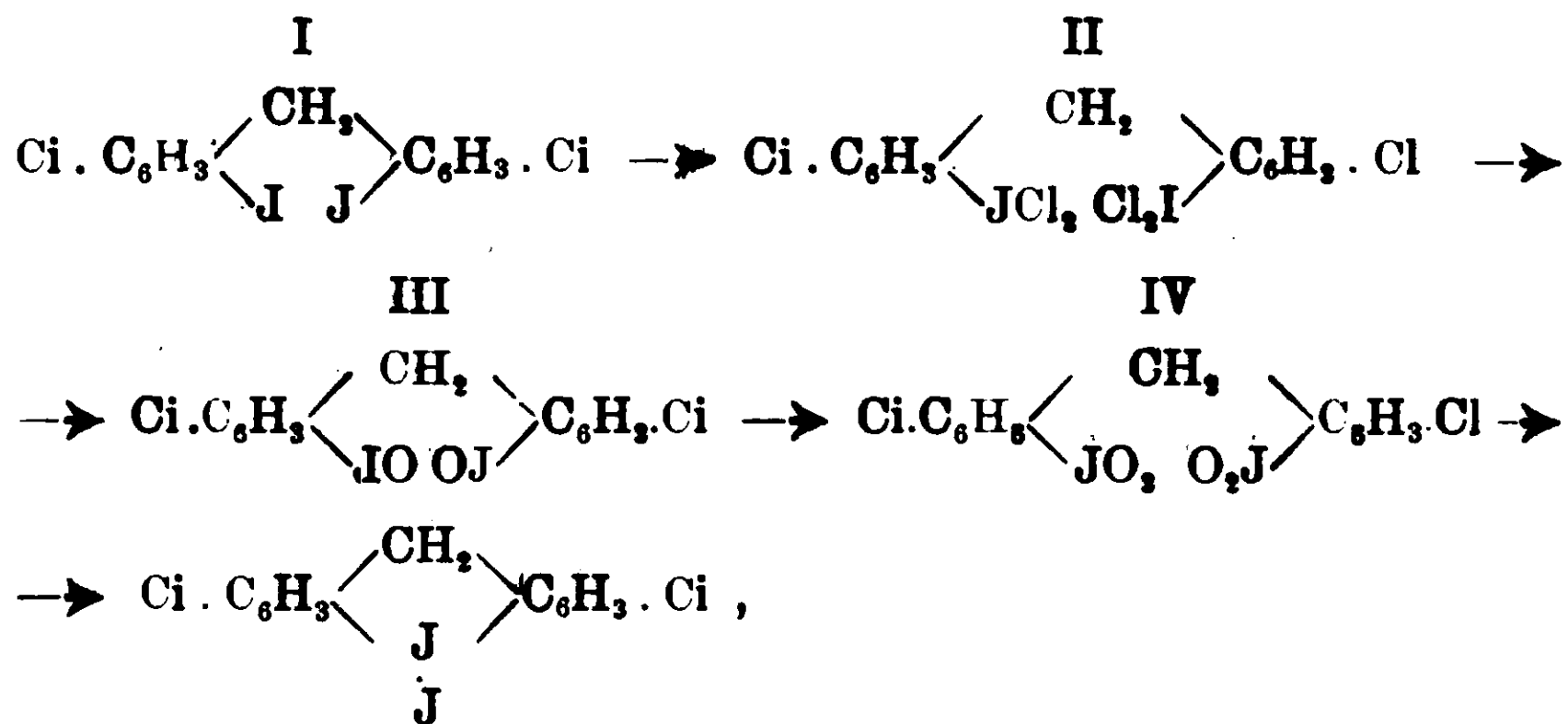
contenente ancora azoto, e che col cloruro ferrico si colora in verde; analoga reazione colorata è data anche dai prodotti ottenuti da Duval. La scarsità di tale sostanza non ci permise di sottoporla alla analisi, ma noi non abbiamo dubbio che esso debba (per analogia con quanto ritiene Duval) considerarsi come o-ossi-endoazo-*p*-*p*'-diclorodifenilmetano a cui spetta la costituzione:

$$\mathrm{Cl\,C_6H_3}\begin{matrix} -\mathrm{CH}- \\ | \\ -\mathrm{N{=}N} \end{matrix}\mathrm{(HO)C_6H_3\,Cl} \; .$$

Non è forse improbabile che la formazione di composti endobisazoici in tale reazione possa disturbare la chiusura dell'anello mediante lo iodio. Questa interpretazione sarebbe anche in accordo col risultato che noi avemmo operando con o-o'-diammino-*p*-*p*'-tetrametildiammino-difenilmetano a cui abbiamo accennato più sopra. Mentre noi ottenemmo da questo prodotto qualche indizio relativo alla formazione della base iodonica, Duval non ebbe il corrispondente derivato endobisazoico; sembra infatti che la formazione di tali derivati richieda la presenza di un gruppo negativo in posizione *para*.

Siccome le prove fatte in questo senso non ci condussero ai risultati che speravamo, noi provammo a cambiare strada, e tentammo una via più lunga per giungere alla chiusura dell'anello, e precisamente quella indicata dallo schema:

$$\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{Ci.C_6H_3}\!\begin{smallmatrix}\diagup\mathrm{CH_2}\diagdown\\ \diagdown\mathrm{J\quad J}\diagup\end{smallmatrix}\!\mathrm{C_6H_3.Ci}} \longrightarrow \overset{\mathrm{II}}{\mathrm{Ci.C_6H_3}\!\begin{smallmatrix}\diagup\mathrm{CH_2}\diagdown\\ \diagdown\mathrm{JCl_2\;Cl_2J}\diagup\end{smallmatrix}\!\mathrm{C_6H_3.Cl}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \overset{\mathrm{III}}{\mathrm{Ci.C_6H_3}\!\begin{smallmatrix}\diagup\mathrm{CH_2}\diagdown\\ \diagdown\mathrm{JO\;OJ}\diagup\end{smallmatrix}\!\mathrm{C_6H_3.Ci}} \longrightarrow \overset{\mathrm{IV}}{\mathrm{Ci.C_6H_3}\!\begin{smallmatrix}\diagup\mathrm{CH_2}\diagdown\\ \diagdown\mathrm{JO_2\;O_2J}\diagup\end{smallmatrix}\!\mathrm{C_6H_3.Cl}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \mathrm{Ci.C_6H_3}\!\begin{smallmatrix}\diagup\mathrm{CH_2}\diagdown\\ \diagdown\;\mathrm{J}\;\diagup\\ |\\ \mathrm{J}\end{smallmatrix}\!\mathrm{C_6H_3.Ci} \; ,$$

la quale avrebbe potuto essere accorciata parecchio, se si fosse verificato anche qui quanto già venne dimostrato da uno di noi [1]

[1] Rend. R. Acc, Lincei, *16*, II, 562 (1907) e Gazz. Ch. It., *38*, II, 619 (1908).

a proposito di passaggi analoghi compiuti nella serie del difenile. Senonchè, anche qui ci incontrammo in difficoltà, che non potemmo superare. Mentre ci fu cosa assai facile ottenere il tetracloruro dell'o-o'-diiodoso p-p'-diclorodifenilmetano (II) appiicando il solito metodo di Willgerodt, non ci fu più possibile trasformarlo successivamente in derivato iodoso (HI) e iodilico (IV).

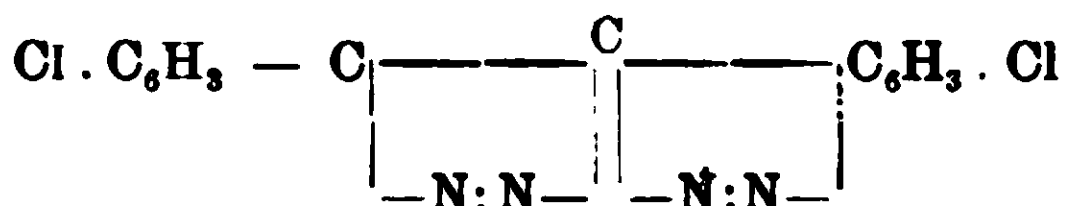
Il composto (II) si mostra così stabile, che non reagisce più colla soluzione di idrato potassico per dare il iodoso composto. Per azione prolungata della potassa e dell'ipoclorito di sodio, si riottiene l'o-o'-diiodio-p-p'-dicloro-difenilmetano, e così per azione dell'ossido d'argento umido. Il metodo Ortoleva ([1]), che in alcuni casi permette di passare direttamente dai iodio-derivati ai derivati iodilici, si mostrò inefficace, come pure si mostrò inefficace l'ossidazione del composto (I) a composto iodilico col liquido di Caro, altre volte impiegato con buon successo da Bamberger e Hill ([2]).

E' questo (II) un tetracloruro che deve aggiungersi a quei pochissimi esempî di bicloruri descritti da Willgerodt, che non sono capaci di trasformarsi normalmente.

Per tal modo ci rimase chiusa la via ad ogni ulteriore indagine.

Parte sperimentale.

Derivato endobisazoico del p-p'dicloro-difenilmetano:

```
Cl . C6H3 — C|————C————|C6H3 . Cl
             |     ¦|     |
             |—N:N—¦|—N:N—|
```

Esso si forma quando si scompone con ioduro di potassio il derivato tetrazoico dell'o-o'-diammino-p-p'-dicloro-difenilmetano. Grammi 10 di o-o'-diammino-p-p'-dicloro-difenilmetano vennero trasformati in soluzione cloridrica nel derivato tetrazoico, alla soluzione limpida, così ottenuta, si aggiunse ioduro potassico: per tal modo si separò subito una massa gialla bruna, inquinata di iodio. Finita l'aggiunta del ioduro potassico si scaldò a b. m. e si trattò a lungo con anidride solforosa agitando, finchè la parte solida si trasformò in polvere gialla rauciata. Questa, raccolta su filtro e seccata, venne estratta con etere in apparecchio Soxhlet, il quale scioglie l'o-o'-diiodio-p-p'-dicloro-difenilmetano coloran-

([1]) Gazz. Chim. It., *30*, II, 1 (1900).
([2]) Bull., *33*, 533 (1900).

dosi in bruno, mentre lascia indisciolta una polvere gialla, ohe, senza ulteriore purificazione. fonde scomponendosi a 230° circa.

Questa polvere è praticamente insolubile a freddo negli ordinari solventi, a caldo si scioglie in piccola quantità nell'etere, da cui si separa per raffreddamento in polvere amorfa. Venne cristallizzata da molto alcool bollente, così si ebbero pagliette giallo vivo a riflessi d'oro.

Queste anneriscono a 260° circa e si rigonfiano scomponendosi a 265°. La soluzione alcalina è di un bel color giallo oro.

L'analisi ha dato i risultati seguenti:

Gr. 0,1326 di sostanza diedero gr 0.2639 di CO_2 e gr. 0,0314 di H_2O;

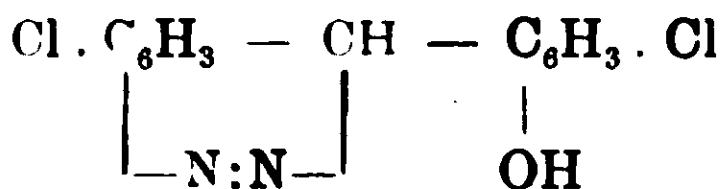
Or. 0,1560 di sostanza diedero gr. 0,1556 di AgCl (metodo Carius);

Gr. 0,1476 di sostanza diedero cc. 24.9 di N a 23.5° e 762,3 mm.

In 100 parti:

Calcolato per $C_{13}H_6N_4Cl_2$		Trovato
C	53,99	54.28
H	2,09	2.65
N	19.43	19,26
Cl	24.53	24.67

o-Ossi-endoazo-p-p'-dicloro-difenilmetano;

$$\begin{array}{l} Cl.C_6H_3 - CH - C_6H_3.Cl \\ \quad \lfloor -N:N- \rfloor \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad OH \end{array}$$

Si ottiene dal precedente per azione dell'acido solforico, secondo le indicazioni di Duval [1]. Grammi 0,5 di endobisazo-*p-p'*-dicloro-difenilmetano si scaldarono eoa 25 parti di acido solforico e 10 di acqua. Elevando lentamente la temperatura si comincia a notare sviluppo di azoto a circa 115°: dopo mezz'ora di riscaldamento a 160° lo svolgimento di gas cessa.

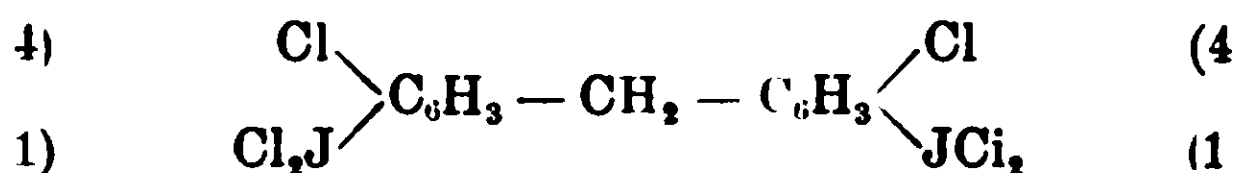
Dopo raffreddamento si versò in due volumi di acqua, cosi si separò una massa fioccosa, leggera, giallastra, che si purificò cristallizzandola dalla piridina acquosa. Si ebbero cristalli ohe anneriecono scomponendosi a 249°-252°: solubili in alcool, etere, piridina e negli idrati alcalini; dalle soluzioni alcaline la sostanza è riprecipitabile per acidificazione.

La soluzione alcoolica trattata con soluzione diluita di cloruro ferrico, si colora in verde intenso. La scarsità di prodotto non ci

[1] Bull. (4) 7 918 (1910).

permise di farne l'analisi: potemmo però verificare che esso conteneva alogeni ed azoto.

Tetraeloruro dell'o-o'-diiodoso-p p'-dicloro-difenilmetano:

$$\begin{matrix} 4) & Cl \\ 1) & Cl_2J \end{matrix} > C_6H_3 - CH_2 - C_6H_3 < \begin{matrix} Cl & (4 \\ JCl_2 & (1 \end{matrix}$$

Si ha subito in bei cristalli gialli facendo passare una corrente di cloro nella soluzione cloroformica dell'o o'-diiodio-p-p'-dicloro-difenilmetano. tenuta a 0°. I cristalli dopo essere stati seccati all'aria, fondono a 102° circa, svolgendo cloro. La determinazione del cloro attivo, fatta titolando il iodio che vien messo in libertà dal ioduro potassico, diede:

I) gr. 0,1012 di sostanza richiesero cc. 6,4 di iposolfito normaldecimo
II) gr. 0,1062 » » cc. 6,8 » »

in 100 parti:

Calcolato per $C_{13}H_8Cl_2(JCl_2)_2$	Trovato	
	I	II
Cl 22,58	22,42	22,70

A temperatura ordinaria ed all'aria esso è assai stabile; non é capace di trasformarsi in derivato iodoso e iodilico a contatto coi soliti reattivi, che producono tale trasformazione. Infatti esso venne dibattuto per due giorni con soluzione diluita di potassa come pure venne triturato in mortaio con soluzione di ipoclorito sodico [1] oppure con soluzione di carbonato e idrato sodico [2]: in tutti questi casi esso rimane in buona parte inalterato e la parte che reagisce rigenera l'o-o'-diiodio p-p'-diclorodifenilmetano. Si cercò allora di ottenere l'o-o'-diiodio p-p' diclorodifenilmetano seguendo le indicazioni di Ortoleva [3] cioè facendo passare una lenta corrente di cloro attraverso ad una soluzione piridica dell'o-o'-diiodio-p-p'-diclorodifenilmetano, si provò anche ad ossidare l'o-o'-diiodio-p-p'-diclorodifenilmetano col liquido di Caro sperando di ottenerne il derivato iodilico, nell'istesso modo che già Bamberger [4] aveva ossidato per tal via il iodiobenzolo: ma in tutte queste prove avemmo risultati negativi.

Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

[1] Willgerodt, B. 1894, 2333.
[2] Willgerodt, e Kock, B. 1908. 2078.
[3] Gazz. Chim. Ital. 30, II, 1, 1900.
[4] B. 33, 533, 1900.

Le leghe quaternarie di piombo-cadmio-bismuto-stagno

Memoria di N. PARRAVANO e G. SIROVICH [1].

Nel 1860 Wood [2] comunicò che fondendo assieme 1-2 parti di Cd, 7-8 di Bi, 4 di Pb, e 2 di Sn [3] si ha una lega che fonde tra 65° e 71°.

Poco dopo nota la composizione di questa caratteristica lega, che dal suo scopritore prese il nome di lega di Wood, il Lipowitz [4] indicò altri rapporti dei quattro metalli per avere una lega che, a detta dell'autore, fondeva tra 55° e 60°. Questi rapporti sono 8 parti di Pb, 15 di Bi, 4 di Sn, 3 di Cd [5].

Contro l'asserzione del Lipowitz, dell'esistenza cioè di leghe a punto di fusione più basso di quello della lega di Wood, insorse lo stesso Wood [6], il quale provò che, mantenendo i rapporti fra i metalli entro certi limiti, il punto di solidificazione più basso ottenibile è fra 65°,5 e 71°, e che. oltrepassando questi limiti, il punto di solidificazione si innalza e non si abbassa.

In seguito v. Hauer [7] preparò diverse altre leghe di questi quattro metalli e ne determinò il punto di fusione: il più basso che egli trovò fu pure 67°,5.

Rimase così stabilito che Sn, Cd, Pb, Bi, mescolati in determinati rapporti, che sono suscettibili di una certa variazione, formano leghe che fondono verso i 70°, e che costituiscono perciò le leghe più facilmente fusibili eccettuate quelle con Hg o con Na e K.

Diversi sperimentatori, per la curiosità che destava questo punto di solidificazione così basso, hanno in seguito studiato varie

[1] Lavoro encomiato e sussidiato dal R. Istituto Veneto di Scienze e Lettere nella seduta solenne del 26 maggio 1912.

[2] Dingl. Polyt. Journ. *158*, 271 (1860).

[3] In percento circa: 12,5 Cd, 12,5 Sn, 25 Pb, 50 Bi.

[4] Dingl. Polyt. Journ. *158*, 376 (1860).

[5] In percento: 10 Cd, 13 Sn. 27 Pb, 50 Bi.

[6] Dingl. Poly. Journ. *164*, 108 (1862).

[7] J. B. 1865, 235.

proprietà di esse leghe, come il calore specifico, il calore di fusione, la resistenza elettrica ecc. (1), ma sempre limitatamente alle composizioni delle leghe di Wood e di Lipowitz, in maniera che delle proprietà di tutti gli altri miscugli quaternari nulla fino ad oggi si conosce.

Noi abbiamo voluto studiare queste leghe per dare il primo esempio del modo di congelamento di un sistema quaternario e confermare la discussione che abbiamo recentemente svolta (2) sul modo di applicare l'analisi termica nei sistemi a quattro componenti.

Prima di noi già altri aveva avuto in mente di eseguire queste ricerche, ma se ne era ritratto preoccupato della difficoltà che poteva intravedersi si sarebbe incontrata nel portarle avanti. Infatti Stoffel (3) studiò il diagramma di stato dei sistemi ternari Sn-Cd-Pb e Sn-Cd-Bi con lo scopo di servirsi di essi come base per lo studio delle leghe quaternarie; ma egli riscontrò nel sistema binario Sn-Cd una trasformazione, nelle leghe già completamente solidificate, della quale credè di stabilire la causa nella formazione di un composto, in maniera che egli pensò dovesse risultarne un troppo complicato sistema quaternario, e perciò limitò senz'altro le sue ricerche ai sistemi ternari sopra indicati.

Noi invece, per ragioni che diremo in seguito, abbiamo creduto di poterci senz'altro accingere al lavoro con speranza di successo, perchè la discussione teorica che abbiamo qui svolta in continuazione alla precedente ci ha resi persuasi che il metodo dell'analisi termica, accuratamente applicato, avrebbe dovuto rivelarci e metterci in grado di risolvere le sospettate complicazioni.

Questa memoria è divisa in quattro parti: in una prima ricordiamo sommariamente le caratteristiche principali dei sistemi binari e ternari che comprendono il quaternario in questione; in una seconda esponiamo una parte teorica che serve a dimostrare la giustezza delle conclusioni che saremo per trarre; in una terza

(1) Per la letteratura vedi Sack — Zeit. anorg. Ch. *35*, 323 (1903).
(2) Gazz. Chim. It., *39* II 654 (1911) id. *40* I 113 (1912); id. *40* I 383 (1912).
(3) Zeit. Anorg. Ch. *53*, 137 (1907).

riferiamo la parte sperimentale, e in una quarta infine cerchiamo di dare un quadro d'insieme del diagramma che si ricava dalle nostre esperienze.

PARTE STORICA

I sistemi binari che comprendono il quaternario Pb-Cd-Bi-Sn sono stati tutti più volte studiati, in maniera che la loro conoscenza. per quello almeno che essa può a noi qui interessare. è completa.

La descrizione delle proprietà dei singoli sistemi e dettagliate notizie bibliografiche su ciascuno di essi può trovarle chi ne abbia interesse nell'opera del Guertler [1]. Noi qui ci limiteremo solo a indicare per ognuno di essi le costanti fondamentali che abbiamo assunte come base nelle nostre ricerche.

Per i sistemi binari Pb-Sn, Bi-Sn, Bi-Pb ci siamo serviti dei diagrammi che ha dati recentemente Mazzotto [2] desumendoli da esperienze proprie molto accurate eseguite fin dal 1885 [3].

L'eutettico Pb-Sn contiene 63 % di Sn e fonde a 180°; l'eutettico Bi-Sn contiene 43 % di Sn e fonde a 137° ; l'eutettico Pb-Bi contiene 65 % di Bi e fonde a 125°. Anche per le concentrazioni dei cristalli misti saturi che si separano alle temperature eutettiche abbiamo assunto i valori molto esatti che dalle sue antiche esperienze ha calcolati il Mazzotto, e che sono: nel sistema Pb-Sn, Pb con circa il 16 % di Sn e Sa puro; nel sistema Bi-Sn, Sn con il 16 % di Bi e Bi puro; nel sistema Pb-Bi, Pb con il 38 % di Bi e Bi quasi puro.

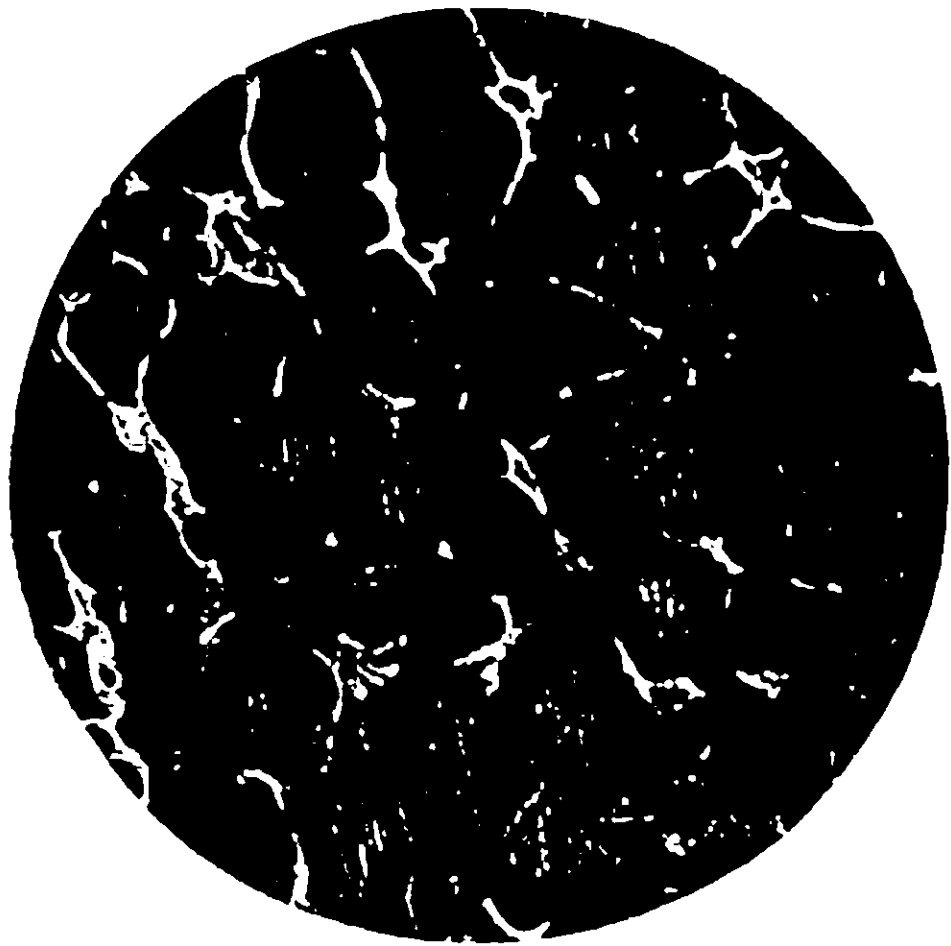
Per le leghe di Pb-Cd abbiamo accettato il diagramma che dà il Barlow [4], secondo il quale l'eutettico fonde a 247° e contiene circa l'83 % di Pb. Le concentrazioni dei cristalli misti saturi alla temperatura eutettica non oltrepassano sia dalla parte del Pb che da quella del Cd il 3·4 % dell'un metallo nell'altro.

Per il sistema Cd-Bi abbiamo assunto il diagramma che dà il

(1) Metallographie. Berlin (1909-1911), Borntraeger
(2) Nuovo Cim. (5), *18*, 180 (1909).
(3) Memorie R. Istituto Lombardo, *16*. 1 (1886).
(4) Zeit. Anorg. Ch. *70*, 182 (1910).

FIG. 1 ×140
5.56 °/₀ As

FIG. 2 ×140
20,60 °/₀ As

FIG. 3 ×70
34.93 °/₀ As

Fot I.

Fot II.

Guertler ([1]): l'eutettico contiene circa il 61-62 % di Bi e fonde a 140°. Cd e Bi cristallizzano puri.

Per le leghe di Cd e Sn infine ci siamo pure serviti del diagramma del Guertler ([2]), secondo cui l'eutettico contiene circa il 72 % di Sn e fonde a 178°. A questa temperatura lo stagno può sciogliere allo stato solido fino a circa il 7-8 % di Cd, ed il Cd fino al 3-4 % di Sn.

Alcuni di questi sistemi binari presentano allo stato solido, a temperature non molte inferiori all'eutettica, degli effetti termici che sono stati oggetto di varie ricerche e di molta discussione, e che solo nel luglio scorso hanno ricevuto per opera del Mazzotto una spiegazione che tutto porta a credere definitiva. Siccome questi effetti termici si manifestano a temperature a cui le leghe quaternarie sono ancora o in tutto o in parte liquide, occorre che noi ci fermiamo un po' a discorrere di essi.

Dei nostri sei sistemi binari, tre presentano questo fenomeno di recalescenza, e sono: Pb-Sn ([3]), Cd-Sn ([4]), Bi-Sn ([3]). Il caso più studiato è quello delle leghe di Pb e Sn, ma il fenomeno presenta anche nelle altre leghe tali caratteristiche da far ritenere giustificata la supposizione che sia sempre la stessa la causa che provoca in tutte e tre le serie di leghe l'effetto termico osservato, in maniera che la spiegazione data per Pb-Sn si può ritenere valida anche per Cd-Sn e Bi-Sn.

Per le leghe di Pb e Sn Degens ([5]) credè di dimostrare che l'effetto termico fosse dovuto alla formazione di un composto di Sn e Pb. Egli misurò i tempi di arresto della temperatura a 146° — dove egli trovò compiersi la trasformazione — e dal massimo dell'effetto termico dedusse per il presunto composto la formula Sn_3Pb_4. Mazzotto ([6]) però ha recentemente studiato con molta accuratezza la maniera di presentarsi ed il modo di variare dell'effetto termico col variare del trattamento delle leghe sia durante il raffreddamento che durante il riscaldamento, ed è pervenuto ad altre conclusioni.

([1]) Loc. cit. pag. 555.
([2]) Loc. cit. pag. 709.
([3]) Mazzotto. Memorie del R. Istituto Lombardo *16*, 1 (1886).
([4]) Stoffel. Loc. cit.
([5]) Zeit. Anorg. Ch. *63*, 207 (1909).
([6]) Intern. Zeit. f. Metallographie *1*, 289 (1911).

Questo autore ha esaminato il comportamento di una lega al 33 % di Sn che ha esposta per un certo tempo a temperature diverse, variabili fra 150° e 200°, prima di lasciarla raffreddare. Egli ha trovato così un insieme di fenomeni tra i quali ricorderemo solo che la ricottura concentra la trasformazione in limiti più ristretti di temperatura, e che questi limiti si innalzano facendo crescere la temperatura di ricottura nello stesso tempo che cresce il calore di trasformazione, finchè si raggiungono i valori massimi di temperatura e di calore di trasformazione quando la maturazione della lega si fa compiere alla temper tura eutettica. Questi fatti, assieme a numerosi altri che qui non è possibile riportare, hanno indotto il Mazzotto a ritenere che nessuna vera reazione si compie a circa 150°, come è ammesso nei diagrammi di Rosenhein e Tucker [1] e di Degens (loc. cit.), e che l'effetto termico a questa temperatura è solo dovuto alla separazione dello stagno dalla sua soluzione nei cristalli di piombo, non lungo una curva di equilibrio reale, ma, per sopraraffreddamento, a una determinata temperatura

Il Mazzotto ha introdotto così nel campo della metallografia un concetto assolutamente nuovo; egli ha ammesso cioè che per le soluzioni solide possa aver luogo come per le liquide il fenomeno della soprasaturazione. Ed il fenomeno è ben probabile quando si pensi, come lo stesso autore fa notare, che le soluzioni solide, avendo un grado di mobilità molecolare molto minore delle liquide, è verosimile che, giunte al punto di saturazione, possano ritardare anche in grado maggiore di quelle ad abbandonare l'eccesso di sostanza disciolta. Comunque è certo che la dimostrazione che Mazzotto ha dato del suo asserto sembra più che esauriente.

Il Guertler [2] poi ha messo in relazione il fenomeno di soprasaturazione con la trasformazione γ-β che lo stagno subisce verso i 160° [3], ed immagina che il fenomeno si compia a questo modo: la soluzione satura di Sn nel Pb raffreddandosi oltrepassa la curva di solubilità senza che Sn cristallizzi; giunta la temperatura a 155°

(1) Phil. Trans. of the Roy. Soc. London. - A. *209*, 89 (1908).

(2) Loc. cit. pag. 735.

(3) Coen. Z. Phys. Ch. *30*, 601 (1899); *33*, 57; *35*, 588 (1900): *36*, 514 (1901); *48*, 243 (1904); *50*, 225 (1905); *63*, 625 (1908).

si entra nel campo di esistenza dei cristalli β, e se si ammette che questi si formino subito si spiega perchè a questa temperatura e con tanto notevole regolatità venga a cessare lo stato metastabile.

Resta adunque così stabilito che l'effetto termico che si osserva nelle leghe Sn e Pb al di sotto dell'eutettico deve attribuirsi: o a diminuzione graduale di solubilità dello Sn nel Pb per effetto dell'abbassamento di temperatura ritardato per soprasaturazione fino al punto di trasformazione, o a diminuzione repentina di solubilità per effetto di una trasformazione allotropica dello stagno in una forma meno solubile. Probabilmente nel fenomeno intervengono le due cause insieme.

L'intensità dell'effetto termico dipende perciò dalla quantità di Sn disciolto e quindi dalla saturazione corrispondente alla temperatura di maturazione della lega. E questo spiega i fatti sopra ricordati: 1° la ricottura tende ad aumentare la quantità dei cristalli saturi alla temperatura di ricottura e quindi concentra la trasformazione; 2° elevandosi la temperatura di ricottura, la concentrazione dei cristalli saturi si eleva e di conseguenza anche la temperatura di trasformazione, finchè la ricottura al punto eutettico dà un massimo, sia per la temperatura che per l'intensità della trasformazione favorendo la formazione dei cristalli misti saturi alla temperatura eutettica, i quali hanno il contenuto massimo di Sn rispetto a quelli ottenuti a temperature più alte o più basse.

Come si è detto, anche le leghe di Cd-Sn e Bi-Sn presentano un fenomeno di recalescenza rispettivamente a circa 122° e 95°. Stoffel per la coppia Cd-Sn ritiene che l'effetto termico sia dovuto alla formazione di un composto della formola probabile Sn_4Cd. Però — fa giustamente osservare il Guertler [1] — il fatto che durante il raffreddamento la reazione a 122° si compie più nettamente che durante il riscaldamento farebbe sembrare più probabile che qui si tratti della scissione, durante il raffreddamento, di un individuo cristallino stabile a temperatura più alta, anzichè della formazione di un nuovo solido, stabile a temperatura più bassa, dai due separatisi in precedenza. Ed infatti Mazzotto ci comunica privatamente che da sue esperienze non ancora pubblicate risulterebbe che la recalescenza nelle leghe di Cd e Sn sia dovuta

[1] Loc. cit. pag. 710.

alle stesse cause che abbiamo riportate sopra per Pb e Sn, cioè alla separazione dei due metalli che all'atto della solidificazione formano soluzione solida [1].

Del resto la interpretazione da questo autore proposta per le leghe di Pb e Sn è d'indole generale e fa ritenere che il fenomeno debba presentarsi anche in altre leghe costituite da cristalli misti saturi, purchè questi siano capaci di soprasaturarsi durante il raffreddamento.

Così anche l'effetto termico che si osserva verso 95-100° nelle leghe binarie di Sn e Bi sarebbe dovuto alla stessa causa [2].

Vedremo in seguito che le esperienze che esporremo sulle leghe quaternarie di Pb, Cd, Bi, Sn portano ad una conferma di questo nuovo modo di vedere circa questi fenomenti di recalescenza, inquantochè esse non giustificano l'ipotesi più volte fatta dell'esistenza di composti binari di questi metalli fra loro.

I quattro sistemi ternari che comprendono il quaternario oggetto di queste nostre ricerche sono pure essi abbastanza noti per quel che può interessare ai nostri scopi.

Il sistema Sn-Pb-Bi è stato studiato da Charpy [3] il quale ne ha dato il diagramma di stato. L'eutettico ternario fonde a 96° e contiene in percento 32 di Pb, 15,5 di Sn, 52,5 di Bi.

I sistemi Sn-Cd-Pb e Sn-Cd-Bi sono stati studiati da Stoffel [4]. L'eutettico ternario del primo fonde a 145° e contiene in percento 31,96 di Pb, 18,11 di Cd, 49,80 di Sn; quello del secondo fonde a circa 104° ed è costituito di 25,9 di Sn, 20,3 di Cd, 53,8 di Bi.

Le leghe ternarie di Pb-Cd-Bi sono state studiate recentemente da Barlow [5], il quale ha trovato che l'eutettico relativo fonde a circa 91°,5 e contiene 40,2 di Pb, 8,15 di Cd, 51,65 di Bi.

(1) In un lavoro recente sulle leghe di Cd e Sn A. P. Schleicher [Intern. Zeit. f. Metall. 2. 76 (1912)] ha dimostrato che l'effetto termico, che egli trova a 127°, è appunto dovuto alla trasformazione dei cristalli di stagno γ ricchi in Cd in cristalli di stagno β e cadmio. (*Durante la stampa*).

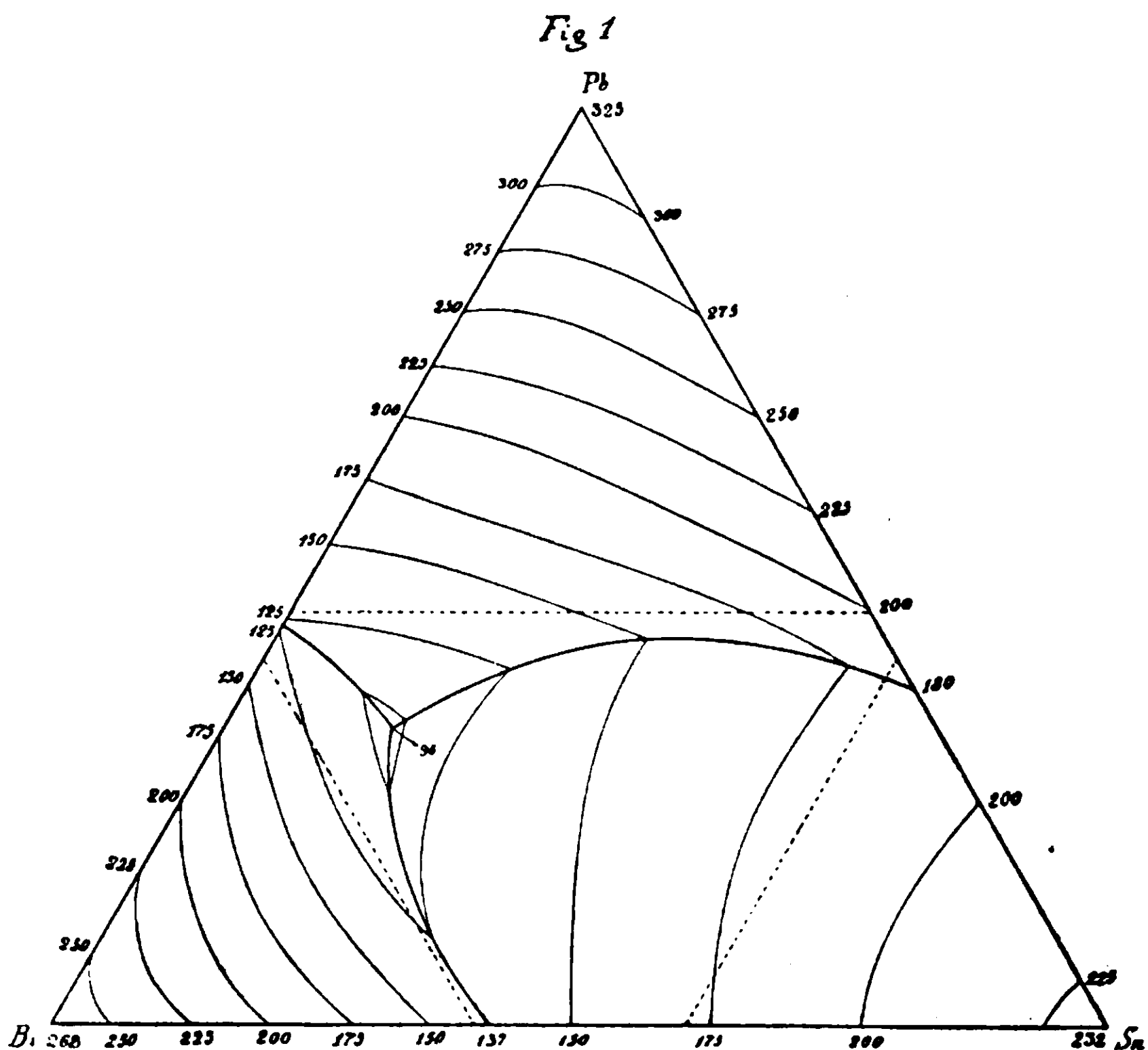
(2) Mazzotto ha trovato recalescenza anche in altre leghe contenenti Sn: in quelle di Sn-Tl e di Sn-Zn. Questo avvalora l'ipotesi che essa sia dovuta alla trasformazione allotropica dello stagno.

(3) Contrib. à l'étude des alliages, pag. 218. Paris 1901.

(4) Loc. cit.

(5) Zeit. Anorg. Ch. *70*, 178 (1911).

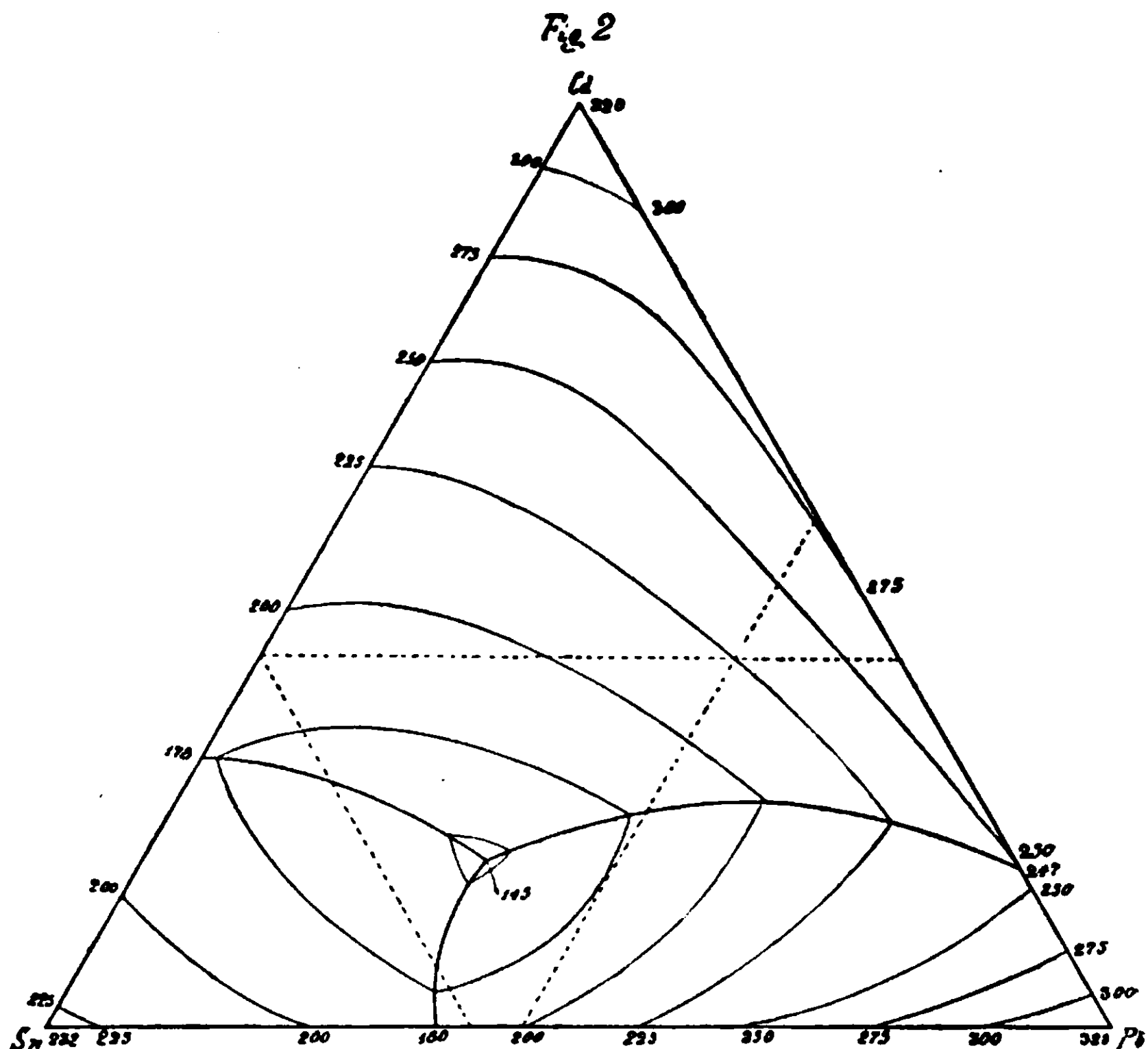
Per maggiore intelligenza di chi legge abbiamo riprodotto nelle prime quattro figure i diagrammi di questi quattro sistemi ternari adoperando triangoli equilateri di 20 cm. di lato [1]. I tre ricordati autori hanno attribuito valori un po' diversi alle composizioni e alle temperature di fusione degli eutettici binari. Noi perciò abbiamo dovuto correggere i loro diagrammi per metterli d'accordo fra loro, e lo abbiamo fatto assumendo per gli eutettici binari le costanti sopra riportate.

Fig. 1

Nei due diagrammi originali dello Stoffel (Sn–Cd–Pb e Sn–Cd–Bi) le composizioni sono indicate in percentuale in atomi; siccome tutte le indicazioni nostre sono in percentuale in peso, abbiamo dovuto tracciare di nuovo i due diagrammi ricalcolando le com-

[1] Tutti i disegni dei diagrammi riprodotti nelle figure di questa memoria sono stati eseguiti nelle scale che veniamo indicando nel corso del lavoro. Nella riproduzione però i disegni sono stati tutti ridotti ad $^1/_2$, tranne quello rappresentante il tetraedro delle concentrazioni del sistema Pb-Cd-Bi-Sn fig. 70), il quale è stato riprodotto nella grandezza in cui è stato disegnato.

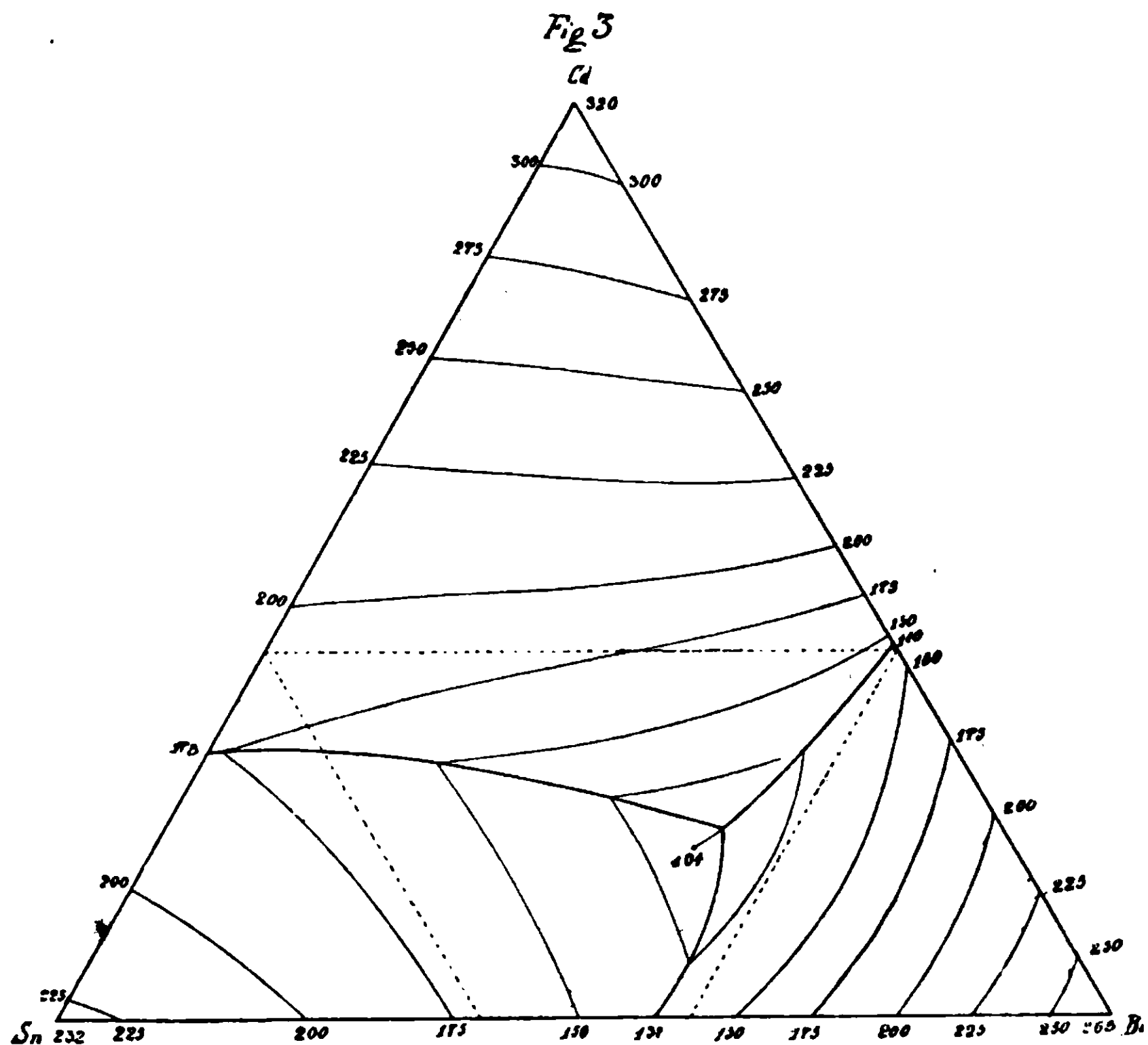
posizioni in percento in peso. Le due figure ohe noi riportiamo sono perciò notevolmente differenti da quelle che si trovano nel lavoro dello Stoffel.

Anche in questi sistemi ternari sono state osservate trasformazioni accompagnate da effetti termici — oome nei binari — a temperature in cui le leghe quaternarie non sono ancora compie-

Fig. 2

tamente solidificate, e perciò anche di queste trasformazioni dobbiamo brevemente intrattenerci.

Anzitutto è da aspettarsi ohe nei sistemi ternari contenenti i binari Pb-Sn , Cd-Sn , Bi-Sn, — i quali abbiamo visto presentano il fenomeno di recalescenza — si riproduca più o meno modificato e attenuato l'effetto termico caratteristico dei sistemi binari. Ed infatti lo Stoffel ha trovato che le leghe di Sn-Cd-Pb e Sn-Cd-Bi presentano le prime un effetto termico quasi sempre — quando lo presentano — alla temperatura di 115° circa, e le seconde un effetto termico a temperature che si vanno successivamente abbassando a mano a mano che dal lato Cd-Sn ci s

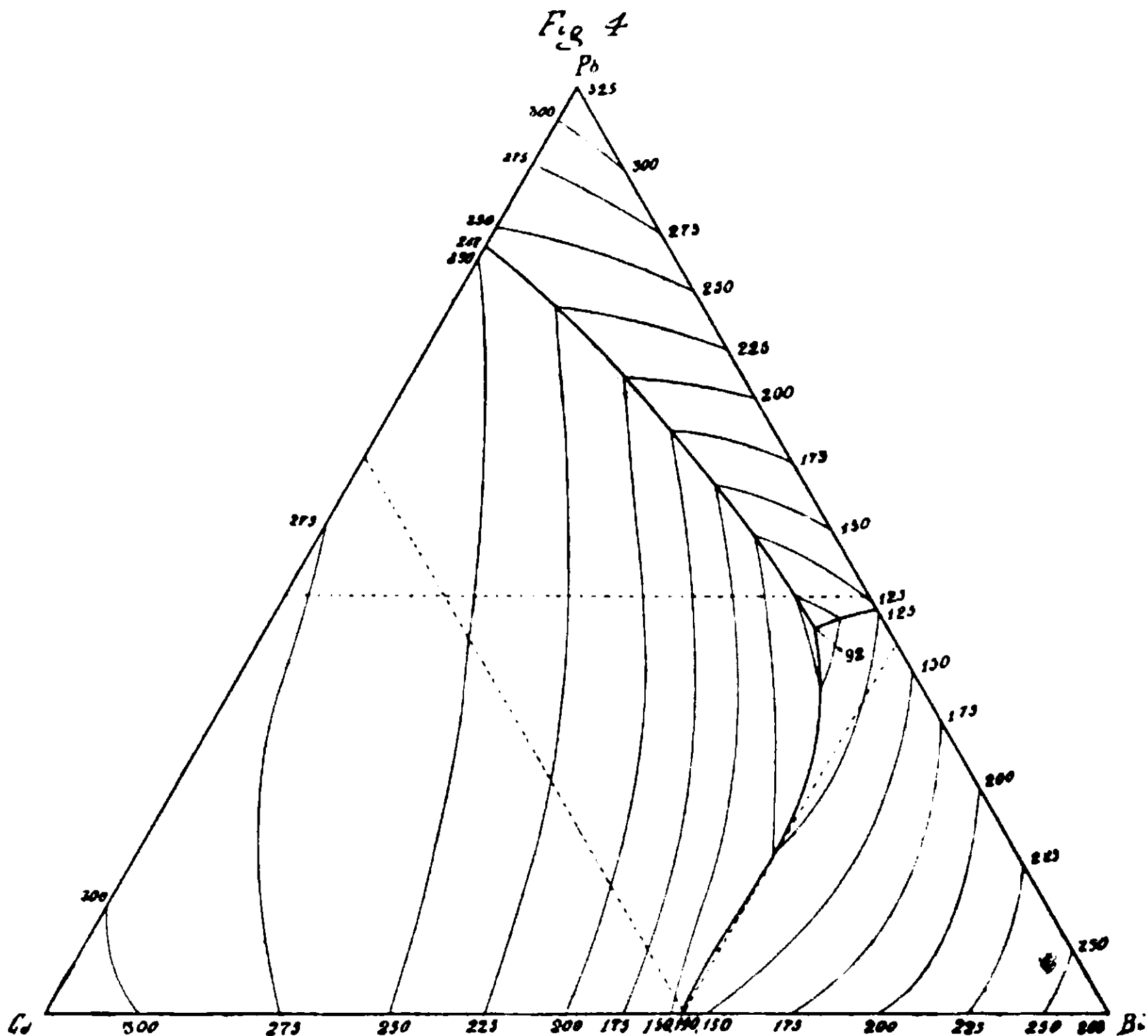
spinge verso l'interno del triangolo. Stoffel interpetra i due effetti termici come dovuti sempre alla reazione di formazione del composto fra Sn e Cd, reazione che nelle leghe col Pb si compie a temperatura pressochè costante perchè il Pb non prende nessuna parte alla trasformazione, e in quelle col Bi a temperature successivamente decrescenti perchè il Bi forma soluzioni solide col

Fig 3

supposto Sn_4Cd. Ma noi sappiamo già oramai quale interpetrazione deve oggi darsi a questi effetti termici, e quindi essi non possono per noi costituire nessuna grave complicazione per le leghe quaternarie.

I varii autori delle ricerche sulle leghe ternarie nessuna notizia invece danno di quel che succede nei sistemi ternari dei fenomeni di recalescenza sicuramente stabiliti per Pb-Sn e Bi-Sn. E questa è per noi un'altra delle prove che gli osservati effetti termici non sono riferibili a formazione di composti, i quali avrebbero modificato profondamente i fenomeni di solidificazione dei sistemi ternari, tanto che gli autori che li hanno studiati avreb-

bero dovuto necessariamente accorgersi di avere a che fare con diagrammi più complicati del tipo semplice che essi invece hanno descritto.

Oltre a queste trasformazioni di cui si trova facilmente l'origine nei sistemi binari limiti, i sistemi ternari in questione ne

Fig 4

presentano altre che si compiono nelle leghe già completamente solidificate e sulla cui natura a tutt'oggi nulla si può affermare

Nelle leghe ternarie di Sn–Pb–Bi Erman ([1]) scoprì un fenomeno di recalescenza a 57°; in quelle di Sn–Cd–Bi Stoffel ha trovato un effetto termico a temperature variabili fra 78° e 68°; in sedici leghe ternarie di Cd–Pb–Bi — di cui non è però indicata la composizione — Barlow dice di aver trovato un punto di trasformazione a circa 124°.

L'effetto termico nelle leghe di Sn–Pb–Bi è stato studiato da varii autori ([2]); ma esso non ci interessa perchè si verifica a

([1]) Ann. Phys., *85*, 557 (1827).
([2]) Per la letteratura vedi Shepherd. - Journ. ot Phys. Chem., *6*, 519 (1902).

una temperatura (fra 50° e 60°) a cui le leghe quaternarie sono completamente solidificate.

Restano perciò a prendersi in considerazione soltanto le trasformazioni delle leghe di Sn-Cd-Bi e Cd-Pb-Bi. Per le prime Stoffel ha espresso l'opinione che possa trattarsi della formazione di un composto, e per le seconde Barlow ha fatto lo stesso (1).

L'effetto termico indicato da Stoffel noi lo abbiamo ritrovato in molte delle leghe quaternarie che abbiamo studiate, mentre invece non ci siamo mai imbattuti in quello a cui accenna il Barlow.

Comunque noi non abbiamo creduto di dover fare esperienze dirette su queste trasformazioni, perchè abbiamo pensato che, se esse sono effettivamente dovute a formazione di composti, la presenza nel nostro sistema quaternario di una fase solida in più delle quattro che si hanno nel caso in cui non si formano composti, avrebbe dovuto modificare in modo tale l'andamento della cristallizzazione nei singoli miscugli da non poter sfuggire alla nostra osservazione, e da metterci anzi in grado di risalire da questi alla natura stessa della fase solida.

Per questo noi abbiamo creduto opportuno di continuare il nostro svolgimento teorico precedente e discutere quali sono i fenomeni di cristallizzazione in un sistema quaternario in cui compare un composto. Limiteremo però la nostra discussione a due soli tipi di sistemi quaternari con composto binario, perchè come vedremo, essa basterà a darci un'idea della complicazione di fenomeni che si dovrebbero osservare nelle leghe quaternarie di Sn - Cd - Bi - Pb se tutti gli effetti termici riscontrati nelle leghe binarie e ternarie in parte completamente solidificate fossero da interpetrarsi dovuti a formazione di composti, come è stato ripetutamente ammesso.

In ultimo diremo che anche nelle leghe quaternarie, in quella di Wood e in quella di Lipowitz, è stato osservato (2) un effetto termico verso i 30° che non ancora si sa a che cosa sia dovuto; ma noi non abbiamo bisogno di prendere questo in considerazione, perchè le nostre ricerche si arrestano alla temperatura di circa 70°, a cui le leghe quaternarie completano la loro solificazione.

(1) L'autore avverte che prosegue lo studio di questa trasformazione.
(2) Spring. - Ann. Chim. Phys, [5] 7, 178 (1876).

PARTE TEORICA

Tipo I. — Nel sistema quaternario uno dei sistemi binari co nponenti presenta un composto e non si hanno cristalli misti.

Quando in un sistema quaternario uno dei sistemi binari componenti presenta un composto, le fasi solide possibili sono cinque: i quattro componenti ed il composto.

Il tetraedo delle concentrazioni comprenderà peroiò cinque spazi in ognuno dei quali i miscugli compressivi separano primariamente uno dei cinque solidi. Questi spazi di separazione primaria saranno divisi dalle superficie di separazione secondaria. I liquidi ohe solidificando giungono sopra una stessa superficie secondaria separono [1] secondariamente gli stessi due solidi. Di queste superficie ve ne saranno nove.

Se si suppone che il composto binario compaia nel sistema CD (fig. 5) e sia E, si hanno le superficie di separazione secondaria di A e B, A e D, A ed E, A e C, B e D, B ed E, B e C. D ed E, E e C: manca la superficie di separazione secondaria di C e D che si combinano a formare il composto E.

Queste superficie si incontrano a tre a tre lungo le curve di separazione ternaria, le quali nel caso presente sono sette: O_6O', O_7O', O_5O', $O'O$, O_2O, O_1O, O_4O. Sei di queste partono dai sei punti invarianti dei quattro sistemi ternari comprendenti il quaternario, e giungono tre a tre rispettivamente ad uno dei due punti invarianti del sistema quaternario, e una, la $O'O$, congiunge questi due punti.

Come si è detto, le superficie di separazione secondaria dividono il tetraedro in cinque spazi. I miscugli compresi nello spazio $ALO_6NO_7O_2MO_1OO'$ separano primariamente A; i miscugli compresi nello spazio $BIO_5O_4HO_1LO_6O'O$ separano primariamente B: i miscugli compresi nello spazio $DGO_5IO_6NO_7O'$ separano prima-

[1] Facciamo osservare che con separazione, in tutta la discussione che verremo esponendo, intenderemo indicare sia l'effettivo deposito di solidi, sia la scomparsa di uno con la contemporanea formazione di altri.

riamente D, quelli compresi nello spazio $FO_4O_5GO_7O_2OO'$ separano primariamente E, e quelli infine contenuti nello spazio $CHO_4FO_2MO_1O$ separano primariamente C.

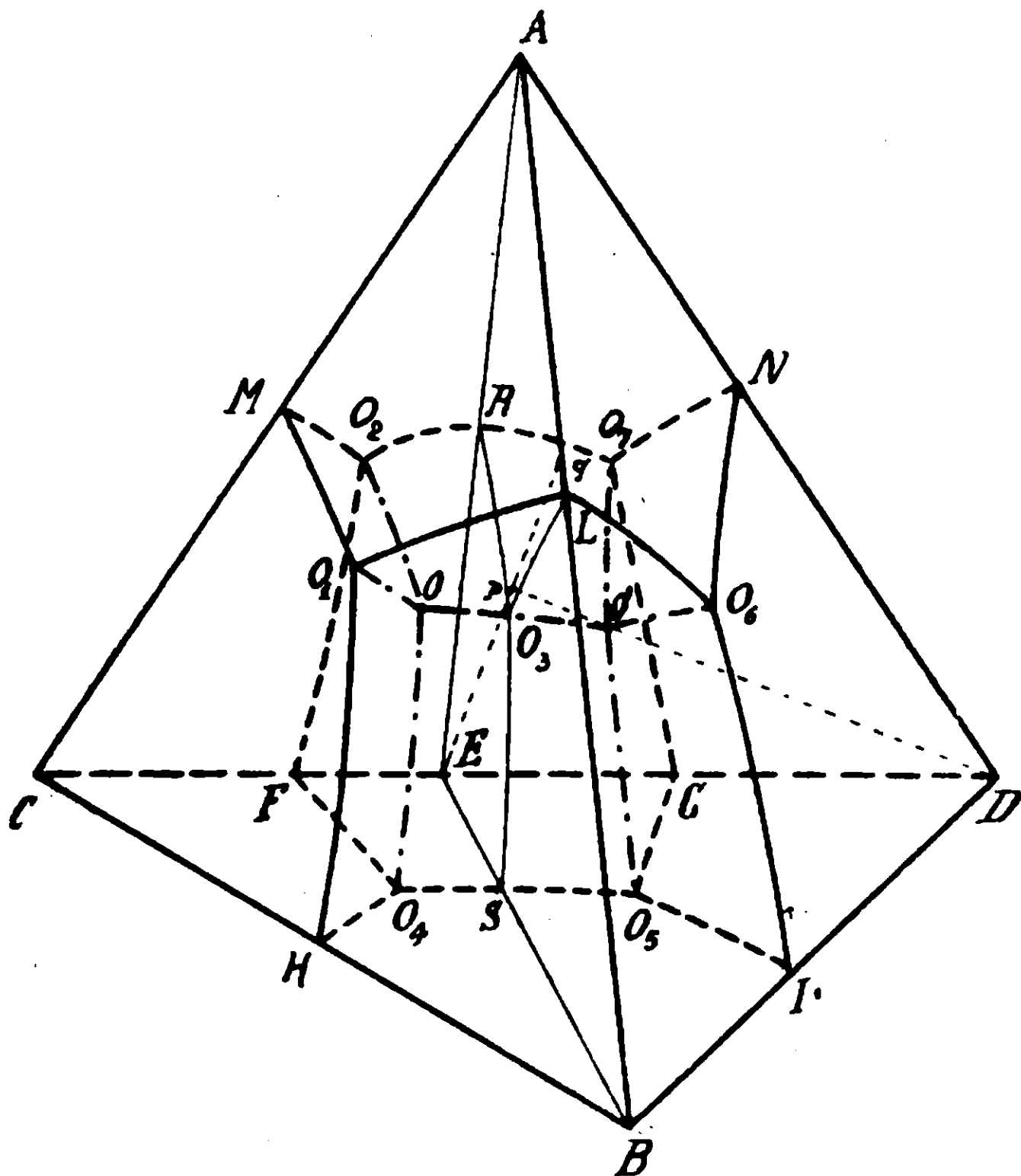



Fig. 5.

Se si divide il tetraedro a mezzo di falde coniche aventi per vertici i punti rappresentanti le composizioni dei solidi che si separano, e per direttrici le curve di equilibrio univariante, lo si può considerare scomposto in nove spazi: $ALO_6O'OO_1B$, $ANO_7O'O_6D$, $AO_2OO'O_7E$, AMO_1OO_2C, $BIO_5O'O_6D$, $DGO_5O'O_7E$, $EO_5O'OO_4B$, EFO_4OO_2C, CHO_4OO_1B nei quali i miscugli compresivi separano secondariamente e rispettivamente: A e B, A e D, A ed E, A e C, B e D, D ed E, E e B, E e C, C e B.

Rispetto alla separazione terziaria il tetraedro deve considerarsi diviso in otto piramidi aventi rispettivamente per base i triangoli: ABD, ADE, AEB, BDE, ABE (una seconda volta), AEC, ACB, e per vertici i punti invarianti quartenari O' ed O.

nelle quali piramidi i miscugli compresivi separano tutti con separazione terziaria i solidi rappresentati dai vertici del triangolo base.

I miscugli contenuti in piramidi i cui vertici concorrono in uno stesso punto invariante presentano in questo punto separazione quaternaria delle stesse fasi solide.

Il cammino di solidificazione di un miscuglio qualsiasi si può anche qui stabilire servendosi della discussione fatta recentemente da noi ([1]) sull'analisi termica nei sistemi quaternari.

Infatti se si conoscono le superficie di separazione secondaria e quindi le curve di separazione terziaria ed i punti di separazione di quattro fasi solide, si può determinare il cammino di solidificazione di un miscuglio qualsiasi ricordando: che quando il miscuglio separa una sola fase le successive composizioni che assume il liquido sono rappresentate da punti che stanno sulla retta passante per i punti che rappresentano le composizioni del miscuglio originario e del solido separantesi; che quando il miscuglio separa due solidi le successive composizioni del liquido si trovano su di un piano che passa per il punto rappresentante il miscuglio originario ed i punti rappresentanti i due solidi che si separano; che quando un liquido separa tre solidi deve percorrere una linea di equilibrio univariante, ed infine che quando un liquido separa quattro fasi solide esso deve essere in equilibrio invariante.

Il tipo di sistema quaternario da noi preso a considerare può dividersi in numerosi casi quando si prendano in esame i fenomeni che si compiono durante la cristallizzazione dei diversi miscugli.

Se nel sistema CD si presenta il composto E (fig. 5), come si sa, debbono aversi nel sistema binario due punti invarianti in entrambi i quali può compiersi la reazione:

$$\text{liquido } x = \text{cristallo } y + \text{cristallo } z,$$

oppure in uno dei quali può presentarsi questa reazione e nell'altro l'altra:

$$\text{liquido } x + \text{cristallo } y = \text{cristallo } z.$$

Nel primo caso il sistema binario presenta due punti eutettici e può considerarsi come l'unione di due sistemi binari; nel secondo il sistema presenta un punto di trasformazione ed un eutettico.

([1]) Loc. cit.

Nei due sistemi ternari ACD e CBD ohe contengono il sistema CD può ora aversi sia il caso ohe in entrambi i punti di equilibrio invariante la reazione decorra in questo modo:

liquido x = cristallo y + cristallo z + cristallo u,

sia il caso che in uno dei punti si abbia questa reazione, e nell'altro l'altra:

liquido x + cristallo y = cristallo z + cristallo u.

Se in entrambi i punti invarianti la reazione decorre nel primo modo il sistema ternario ha due eutettici; se in un punto la reazione decorre nel primo modo e nell' altro punto nel secondo. il sistema ha un eutettico e un punto di trasformazione di primo ordine.

Si vede così che se si prendono in esame i fenomeni che avvengono nei soli punti invarianti del sistema binario col composto, e quelli che si compiono nei soli punti invarianti dei due sistemi ternari comprendenti il binario col composto, possono aversi i seguenti casi:

1° Nel sistema binario col oomposto si hanno due eutettici, e due eutettici si hanno pure nei due sistemi ternari comprendenti il binario col composto.

2° Nel sistema binario col composto si presentano due punti eutettici; in uno dei due sistemi ternari comprendenti il detto binario si presentano due punti eutettici, nell'altro un punto eutettico e uno di trasformazione di primo ordine.

3° Nel sistema binario in cui si presenta il composto si hanno due punti eutettici, ed ognuno dei sistemi ternari comprendenti il detto binario presenta un punto eutettico ed un punto di trasformazione di primo ordine.

Questo caso potrebbe dividersi in due a seconda che nei due punti eutettici dei due sistemi ternari viene a trovarsi in equilibrio in entrambi lo stesso componente - ad esempio C - del sistema binario col composto, oppure in uno, uno dei componenti, e nell'altro, l'altro componente del sistema stesso.

4° Nel sistema binario col composto si presenta un punto di trasformazione ed un punto eutettico, e in entrambi i sistemi ternari comprendenti il binario stesso si hanno due punti eutettici.

5° Nel sistema binario col composto si presenta un punto di trasformazione ed un punto eutettico; in uno dei ternari com-

prendenti il detto binario si hanno due punti eutettici, nell'altro un punto di trasformazione di primo ordine ed un punto eutettico.

6° Nel sistema binario col composto si presenta un punto di trasformazione ed un punto eutettico, e nei due sistemi ternari comprendenti il binario ora detto si ha in ciascuno un punto di trasformazione ed un punto eutettico.

Anche questo caso potrebbe dividersi in due, come il terzo, a seconda che nei due punti eutettici dei sistemi ternari viene a trovarsi in entrambi in equilibrio lo stesso componente del sistema binario col composto, oppure in uno, uno dei componenti, e nell'altro, l'altro.

Ulteriori distinzioni dei casi ora enumerati potrebbero farsi prendendo a considerare i fenomeni di solidificazione che si compiono allorquando i liquidi quaternari separano due, tre e quattro solidi. E' bene perciò fermare un po' l'attenzione su questi fenomeni di solidificazione.

Discutendo sui fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari noi [1] abbiamo dimostrato che, quando un liquido solidifica, la composizione del solido che si separa dal liquido stesso deve trovarsi su di un punto della tangente al cammino percorso dal liquido, condotta questa tangente per il punto che individua il liquido preso a considerare.

La dimostrazione che allora abbiamo fatto in nulla si modifica ora, sebbene qui si tratti di liquidi quaternari inquantochè nessuna ipotesi noi abbiamo dovuto allora formulare sulla natura del liquido, e neppure ci ha obbligati a restrizioni l'essere il solido separantesi costituito di più fasi.

Nel caso poi di cui qui si tratta, essendo esclusa la presenza di cristalli misti, si possono stabilire altre regole le quali valgono a condurre alla conoscenza esatta del solido separantesi da qualunque liquido.

Infatti, se il liquido separa un solo solido, dovendo esso impoverirsi in percentuale dell'unico componente che si separa, deve percorrere nel cristallizzare la retta che congiunge il punto rappresentante la composizione del liquido stesso con quello rappresen-

[1] Gazz. Chim. It. 41, I 417 (1911).

tante la composizione della fase separantesi. Quando invece il liquido separa due fasi solide, la composizione totale del solido che si separa, oltre che sulla tangente al cammino del liquido, deve anche trovarsi sulla retta che congiunge le composizioni delle due fasi solide separantisi, e cioè, nel nostro caso, sopra uno spigolo del tetraedro. Questo conferma che, nella separazione secondaria di due fasi solide di composizione costante, il liquido solidificante deve percorrere una curva contenuta precisamente nel piano che passa per i punti rappresentanti le dette fasi ed il punto rappresentante il liquido preso a considerare.

Quando infine il liquido separa tre solidi, la composizione totale del solido che si separa è rappresentata dal punto in cui la tangente al cammino percorso dal liquido incontra il piano passante per i tre punti rappresentanti le composizioni dei solidi separantisi.

Allorchè in uno dei sistemi binari compare un composto, si comprende facilmente che può verificarsi il caso che la composizione totale del solido separantesi secondariamente venga rappresentata da un punto esterno del segmento di retta che congiunge le composizioni delle due fasi separantisi, ed allora — come abbiamo già dimostrato [1] — non si ha effettivo deposito dei due solidi, ma uno di essi scompare per dar luogo a formazione e deposito dell'altro, e cioè la reazione decorre nel modo seguente:

$$\text{liquido } x + \text{cristallo } y = \text{cristallo } z .$$

Ne viene quindi che, se nel sistema binario CD si presentano per esempio, due punti eutettici, non ne segue che nella separazione secondaria dei liquidi quaternari separanti il composto E debba aversi sempre effettivo deposito del composto E e di uno dei componenti D o C; ma può succedere che uno stesso liquido il quale prima ha effettivamente depositato i due solidi in questione, in seguito reagisca col componente separatosi per dare origine al composto binario, e questo perchè, mentre all'inizio della solidificazione l'intersezione della tangente ai cammino del liquido con lo spigolo del tetraedro rappresentante il sistema binario col composto trovavasi sul segmento compreso fra le composizioni delle due fasi separantisi, in seguito essa intersezione è venuta a portarsi fuori del detto segmento.

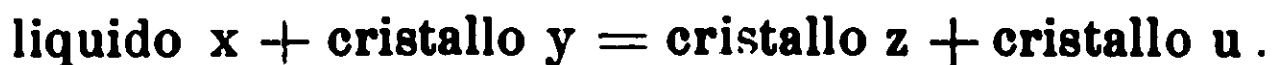
[1] Gazz. Chim. It., *41*, I 417 (1911)

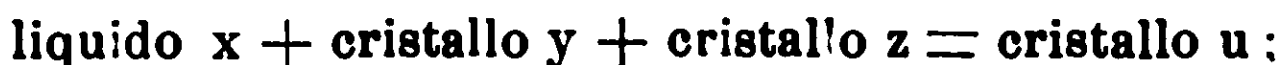
Viceversa può darsi che. se il sistema binario CD presenta un punto di trasformazione ed un punto eutettico, i liquidi quaternari separanti secondariamente il composto E possono in un certo intervallo di temperatura dar luogo alla formazione del composto per reazione con un componente solido, e in un altro intervallo dare effettivo deposito del composto e del componente.

Così pure può darsi che, per il fatto della presenza del composto binario E, anche se nei sistemi ternari comprendenti il binario col composto si presentano in entrambi due puuti eutettici, nei miscugli quaternari – che nella separazione terziaria separano il detto composto — la reazione decorra sempre secondo l'equazione

liquido x = cristallo y + cristallo z + cristallo u.

oppure che, mentre in un primo intervallo la reazione si è così compiuta, in un secondo essa abbia luogo secondo l'altra equazione :

liquido x + cristallo y = cristallo z + cristallo u.

La terza reazione che sappiamo potrebbe avvenire è

liquido x + cristallo y + cristallo z = cristallo u;

ma nel caso presente essa non può aver luogo, perchè per il suo compiersi è necessario che il punto rappresentante la composizione totale del solido separantesi si trovi all'esterno dei triangolo i cui vertici sono occupati dalle tre fasi solide che si separano, ed inoltre che detto punto si trovi compreso negli angoli opposti al vertice degli angoli interni del triangolo medesimo, Questo nel caso presente è impossibile perchè le fasi in parola si trovano ad occupare due vertici ed un punto su di uno spigolo del tetraedro.

La prima reazione è possibile perchè si compie quando il punto rappresentante la composizione totale del solido ohe si separa è compreso nel triangolo i cui vertici sono occupati dalle fasi solide ohe si separano, e la seconda è pure possibile perchè ha luogo quando il punto rappresentante la composizione totale del solido che si separa si trova all'esterno del triangolo i cui vertici sono oocupati dalle fasi solide che si separano, e non è compreso fra gli angoli opposti al vertice degli angoli interni del triangolo stesso.

Viceversa lungo una stessa curva di separazione terziaria può presentarsi prima la reazione

liquido x + cristallo y = cristallo z + cristallo u.

e poi l'altra

liquido x = cristallo y + cristallo z + cristallo u.

Circa i fenomeni che si possono avare nei punti invarianti di separazione quaternaria diremo in seguito; qui ci basta aver notato che, se si considerano i fenomeni di separazione secondaria e di separazione terziaria dei liquidi quaternari, nella classificazione da noi fatta possono distinguersi numerosi altri casi derivanti dalla combinazione di quelli prima visti con i diversi fenomeni ora indicati.

Noi però non faremo questa classificazione, e tratteremo soltanto di due casi speciali che per ora enunciamo. salvo a vederne la possibilità di genesi nella descrizione singola di ognuno. Questi casi sono:

Caso I. — Nel sistema binario col composto si presentano due punti eutettici; nella separazione secondaria di ogni miscuglio la reazione decorre sempre in modo che

liquido x = cristallo y + cristallo z;

nei due sistemi ternari comprendenti il binario col composto si presentano due punti eutettici, e nella separazione terziaria la reazione decorre per ogni miscuglio sempre nel senso dell'equazione

liquido x = cristallo y + cristallo z + cristallo u;

nel sistema quaternario si presentano due punti eutettici.

Caso II. — Nel sistema binario col composto si presenta un eutettico ed un punto di trasformazione; nella separazione secondaria presentata dai liquidi che pervengono sulla superficie partente da questo punto la reazione decorre sempre secondo la equazione

liquido x + cristallo y = cristallo z;

nei due sistemi ternari comprendenti il binario si ha un eutettico ed un punto di trasformazione; nella separazione terziaria che presentano i liquidi che pervengono sulla linea partente dai punti di trasformaziane la reazione decorre sempre nel senso

liquido x + cristallo y = cristallo z + cristallo u;

nel sistema quaternario si presenta un punto eutettico ed un punto di trasformazione dove la reazione procede secondo l'equazione

liquido x + cristallo y = cristallo z + cristallo u + cristallo v; nei punti di trasformazione binaria, sopra la superficie di separazione binaria, nei punti di trasformazione terziaria, lungo le curve di separazione terziaria, e nel punto di trasformazione quaternaria è sempre lo stesso solido che reagisce col liquido per formare le rimanenti fasi solide.

Altre reazioni nei punti invarianti dei sistemi quaternari del tipo qui preso a studiare non si possono presentare.

Per semplice analogia con i sistemi ternari però si vede che nei sistemi quaternari in generale si debbono avere punti invarianti di trasformazione di tre diverse specie, e cioè: di primo ordine nei quali la reazione decorre nel modo detto dianzi, ed essi debbono trovarsi all'esterno del tetraedro avente per vertici i punti rappresentanti le composizioni dei solidi separantisi, ma non negli spazi individuati dai piani delle facce ed opposti agli spigoli del tetraedro, nè negli spazi degli angoli solidi opposti al vertice degli angoli solidi del tetraedro; di secondo ordine nei quali la reazione avviene secondo l'equazione

liquido x + cristallo y + cristallo z = cristallo u + cristallo v,

e si debbono trovare all'esterno del detto tetraedro, compresi negli spazi individuati dai piani delle faccie del tetraedro stesso ed opposti agli spigoli del tetraodro, ma all'esterno degli spazi compresi negli angoli solidi opposti al vertice degli angoli solidi del tetraedro; di terzo ordine nei quali la reazione si compie secondo l'equazione

liquido x + cristallo y + cristallo z + cristallo u = cristallo v,

ed essi debbono trovarsi compresi negli spazi individuati degli angoli solidi opposti al vertice degli angoli solidi dal solito tetraedro.

Caso I. — Come è noto, se in un sistema binario con un composto od in un sistema ternario con un composto binario si hanno rispettivamente due eutettici binari e due ternari, il sistema binario ed il ternario — se lungo ogni curva univariante di questo si compie sempre la reazione: liquido x = cristallo y + cristallo z — possono considerarsi costituiti di due sistemi, rispettivamente binari e ternari, perfettamente indipendenti l'uno dall'altro.

Nei sistemi quaternari con un composto binario che soddisfa alle condizioni del caso qui preso in esame, la cosa è perfetta-

mente la stessa, e cioè il sistema quaternario può considerarsi diviso in due ben distinti il sistema A B D E (fig. 5) e il sistema A B E C.

Questi due sistemi appartengono al tipo da noi studiato recentemente [1], e la determinazione delle loro caratteristiche può farsi nella maniera da noi indicata.

La posizione relativa del composto, delle diverse superficie di separazione secondaria, delle linee di separazione terziaria e dei punti invarianti è, come è facile vedere, quella indicata in fig. 5, Il sistema ABE si presenta allora come un vero e proprio sistema ternario: tutte le temperature di cristallizzazione dei miscugli in esso compresi sono punti di massimo per i sistemi quaternari limitrofi. oppure, in altri termini, un miscuglio qualunque nel piano ABE inizia le diverse cristallizzazioni a temperature più alte di qualsiasi altro miscuglio immediatamente vicino preso fuori di esso.

Caso II. — La fig. 6 relativa al secondo caso è stata disegnata in modo che soddisfi alle ipotesi fatte nella enunciazione di esso. Vediamo ora come un sistema di questa specie possa essere caratterizzato, e a questo scopo studiamo i cammini di solidificazione dei diversi miscugli quaternari.

Le regole enunciate nella descrizione del tipo, in cui rientra il caso presente, valgono naturalmente anche ora, e noi ci serviremo di esse per dedurre i cammini di solidificazione che vogliamo studiare.

Adoperando le stesse lettere nelle fig. 5 e 6 per indicare punti che si corrispondono, possiamo senz'altro stabilire le caratteristiche degli spazi in cui può dividersi il tetraedro esaminando le diverse proprietà dei punti compresi negli spazi indicati da noi all'inizio di questa discussione.

I miscugli contenuti nello spazio $ALO_6NO_7O_2MO_1OO'$ separano sempre primariamente A, quelli nello spazio $BIO_5O_4HO_1LO_6OO'$ separano primariamente B, quelli nello spazio $DGO_5IO_6NO_7O'$ separano primariamente D, quelli nello spazio $FO_4O_5GO_7O_2OO'$ separano primariamente E, e quelli compresi nello spazio CHO_4FO_2

(1) Gazz. Chim. it. *39* II 654 (1911); id. *40* I 113 (1912): id. *40* I 333 (1912).

MO_1O separano primariamente C. Per quel che riguarda la separazione primaria nulla però vi è di variato dal caso precedente. Solo è bene notare ohe mentre finora separazione primaria e separazione di un solo solido erano sinonimi — e cioè la separazione di nn solo solido era sempre la prima che si manifestava salvo i casi in cui la solidificazione si iniziava addirittura con la separazione di due, tre o tutti e quattro i solidi —. nel caso di cui ora trattiamo bisogna invece distinguere la separazione primaria da quella di un solo solido potendosi manifestare la primaria anche dopo ohe si è compiuta la separazione di due solidi. (Ricordiamo qui ancora una volta ohe con separazione intendiamo signitioare sia l'effettivo deposito di due solidi sia la scomparsa di uno con la contemporanea formazione di un altro).

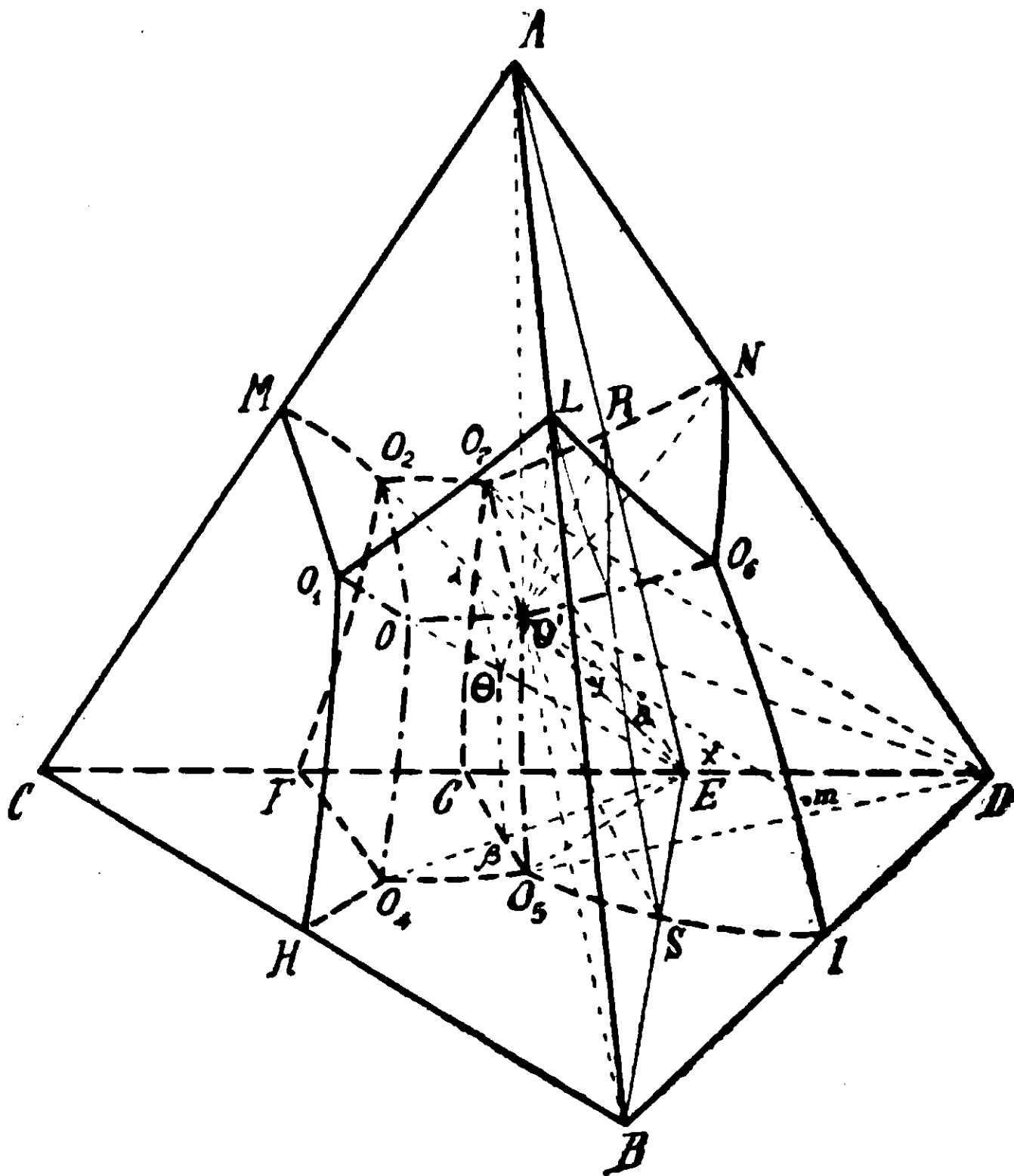



FIG. 6.

Rispetto alla separazione secondaria, il tetraedro deve al solito dividersi a mezzo di falde coniche aventi per vertici i punti rap·

presentanti i solidi che si separano, e per direttrici le linee di equilibrio univariante.

Così nello spazio $ALO_6O'OO_1B$ deve aversi separazione secondaria di A e B; nello spazio $ANO_7O'O_6D$ di A e D; nello spazio $AO_2OO'O_7E$ di A ed E.

Intorno alla separazione di A ed E bisogna che ci fermiamo un po' per illustrare i fenomeni che qui si presentano.

La separazione secondaria di A ed E può aversi o dopo la separazione dell'unico solido A o dopo quella dell' unico solido E. Separano l'unico solido A i miscugli oompresi nello spazio $AO_2OO'O_7$, e separano l'unico solido E i misougli contenuti nello spazio $O_2OO'O_7E$. Quest'ultimo spazio però, come si vede, è tagliato dalla superficie di separazione secondaria $O_7\Theta O_5O'$; e precisamente le falde coniche O_2OE e $OO'E$ sono tagliate dalla detta superficie lungo le curve $\alpha\Theta$ e $\Theta O'$. Esso spazio perciò risulta diviso in due parti, nella parte $O_2OO'O_7\alpha\Theta$ e nell'altra $O_7\alpha\Theta O'E$.

La prima di queste è contenuta nello spazio $FO_4O_5GO_7O_2OO'$, nel quale i miscugli compresivi, come si sa, separano primariamente E; la seconda invece è contenuta nello spazio $DGO_5IO_6NO_7O'$, nel quale i miscugli compresivi separano primariamente D. Quindi i miscugli contenuti in $O_2OO'O_7\alpha\Theta$ possono dare direttamente separazione secondaria di A ed E, quelli invece contenuti in $O_7\alpha\Theta O'E$ debbono necessariamente presentare un intervallo entro il quale si compie la trasformazione del solido D nel solido E.

Il cammino di solidifioazione di un miscuglio compreso nello spazio ora detto è facile indicarlo. Infatti, siccome primariamente è D che si separa, il liquido che da esso miscuglio prende origine deve muoversi sulla retta che unisce il punto D ool punto rappresentante la composizione del miscuglio considerato, allontanandosi da D. Pervenuta la composizione del liquido sulla superficie O_7GO_5O' deve incominciare la formazione di E con scomparsa di D. Ne viene perciò che, a misura che la reazione procede, la composizione totale del solido in equilibrio col liquido si sposta da D verso E: la oomposizione totale del solido e quella del liquido si mantengono però sempre per diritto col punto rappresentante la composizione del miscuglio originario, e quindi la composizione del liquido varia nel piano individuato dai punti rappresentanti le

composizioni delle fasi separantisi e la composizione del miscuglio originario.

Quando la composizione totale del solido è giunta in E, l'intera quantità di D esistente come corpo di fondo è scomparsa, l'equilibrio, da bivariante che era torna perciò ad essere trivariante, ed il liquido abbandona la superficie O_7GO_5O' per seguire la retta che congiunge E con il punto rappresentante la composizione del miscuglio originario, allontanandosi da E e depositando il solido E.

Quando il liquido abbandona la superficie di separazione secondaria O_7GO_5O', penetra nello spazio $O_2OO'O_7\alpha\theta$ dove si ha separazione di solo E e quindi continua a solidificare come se dall'inizio della separazione avesse depositato solo E.

Tutti i miscugli di cui le composizioni si trovano sopra una stessa retta uscente da E. presentano l'inizio della separazione di A ed E alla stessa temperatura, perchè nel solidificare essi portano la composizione del liquido a cui danno origine nello stesso punto della superficie $O_2OO'O_7$.

La separazione dei due solidi A ed E può avvenire dopo che si è separato solo E, ed allora la curva di raffreddamento di questi miscugli presenterà, al solito, i tre gomiti e la fermata eutettica come in genere le curve di raffreddamento dei miscugli quaternari; oppure essa può aver luogo dopo che all'inizio della separazione si sia avuto prima deposito di D, poi formazione di E da D, e quindi deposito di E, ed in questo caso la curva di raffreddamento presenterà, oltre ai soliti tre gomiti, altre due discontinuità, una corrispondente a un rallentamento nella velocità di raffreddamento all'inizio della formazione di E. e un'altra alla fine della reazione di formazione di E dovuta all'accresciuta velocità di raffreddamento.

La separazione di E e D termina alla stessa temperatura per tutti i miscugli le cui composizioni si trovano sulla stessa retta uscente da E.

Stabilito così il cammino di solidificazione dei miscugli in $O_2OO'O_7E$, seguitiamo ad enunciare gli spazi in cui può considerarsi diviso il tetraedro rispetto alla separazione secondaria.

I miscugli contenuti in AMO_1OO_2C presentano separazione se-

condaria di A e C; quelli in $DO_5O'O_7E$ presentano separazione secondaria di D ed E.

Anche qui dobbiamo fermare un momento la nostra attenzione sui fenomeni che si verificano durante la solidificazione dei miscugli contenuti in $DO_5O'O_7E$.

Se F fosse dalla parte opposta della superficie $GO_5O'O_7$, lo spazio $GO_5O'O_7E$ sarebbe lo spazio in cui si dovrebbe avere separazione primaria di E; ma siccome E non è compreso nello spazio $FO_4O_5GO_7O_8OO'$, i miscugli dello spazio $GO_5O'O_7E$ non possono separare primariamente E, e quindi la separazione secondaria di D ed E la presentano solo miscugli che separano primariamente D. Questi miscugli sono precisamente solo quelli compresi nel campo $DO_5O'O_7E$.

Queste nostre affermazioni sembrerebbero in disaccordo con quanto abbiamo rilevato in precedenza discutendo la solidicazione dei miscugli in $O_7\alpha\theta O'E$ che danno separazione di D ed E: così pure quando parleremo dei cammini di solificazione dei miscugli in $GO_5O'O_7E$ troveremo che anche qui tutti gli altri miscugli compresivi presentano separazione di D ed E; ma se conveniamo di chiamare separazione secondaria di due solidi solo quella che precede immediatamente la separazione di tre, questa discordanza non esiste più.

Per convincersene basta considerare il cammino di solidificazione di un qualsiasi miscuglio di questo campo.

Questo miscuglio separerà prima il solo cristallo D, mentre il liquido che dal miscuglio si origina si muove lungo la retta che congiunge D col punto rappresentante il miscuglio stesso allontanandosi da D. Giunto il liquido con la sua composizione sulla superficie $GO_5O'O_7$ incomincia la formazione di E, e, a mano a mano che la reazione procede, la composizione totale del solido in equilibrio con il liquido si sposta da D verso E, mentre quella del liquido si muove sulla superficie di separazione secondaria mantenendosi sempre per diritto col punto rappresentante la composizione totale del solido stesso e col punto rappresentante la composizione del miscuglio originario.

Però mentre nei miscugli compresi in $O_7\alpha\theta O'E$ succedeva che la composizione totale del solido raggiungeva E prima che la composizione del liquido con esso in equilibrio raggiungesse la curva

O_7O' di equilibrio univariante, qui invece avviene che il liquido porta la sua composizione sopra una delle linee di equilibrio univariante O_7O', O_5O' prima che la composizione totale del solido abbia raggiunto E, e cioè prima che tutto il solido D depositatosi sia scomparso. Lungo queste curve continua allora la solidificazione secondo la reazione con separazione rispettivamente di DEA e DEB.

liquido x + cristallo y = cristallo z + cristallo u,

Di queste separazioni parleremo in seguito; qui notiamo solo che tutti i miscugli e solo i miscugli compresi in $DO_5O'O_7E$ presentano separazione di tre solidi immediatamente dopo la separazione secondaria di D ed E.

I miscugli contenuti nello spazio $EO_5O'OO_4B$ presentano separazione secondaria di B ed E.

Come per $AO_2OO'O_7E$, anche per questo spazio dobbiamo distinguere i miscugli contenuti in $O_5O'OO_4B$, e che quindi separano primariamente B, da quelli contenuti in $EO_5O'OO_4$ i quali danno E come separazione di un solo solido.

Lo spazio $EO_5O'OO_4$ risulta diviso dalla superficie di separazione secondaria $GO_5O'O_7$ in due parti: $O_4OO'O_5\beta\theta$ e $O'O_5\beta\theta E$.

La prima è contenuta in $FO_4O_5GO_7O_2OO'$ dove i miscugli compresivi separano primariamente E, e la seconda in $DGO_5IO_6NO_7O$. dove i miscugli che vi son contenuti separano primariamente D' Quindi. analogamente a quanto si è visto per i miscugli compresi nello spazio $AO_2OO'O_7E$, anche qui i miscugli del campo $O_4OO'O_5\beta\theta$ possono dare direttamente separazione secondaria di E ed A, mentre quelli del campo $O'O_5\beta\theta E$ debbono presentare un intervallo entro il quale devesi compiere la trasformazione completa di D in E.

Il cammino di solidificazione di questi miscugli è perfettamente analogo a quello dei miscugli del campo $O_7\alpha\theta O'E$, ragione per cui ci dispensiamo dal descriverlo.

Anche qui notiamo che tutti i miscugli le composizioni dei quali si trovano sopra una stessa retta uscente da E presentano l'inizio della separazione di B ed E alla stessa temperatura, perchè nel solificare portano tutti la composizione del liquido a cui danno origine nello stesso punto della superficie $O_4OO'O_5$: e che quelli, di cui le composizioni si trovano sopra una stessa retta, uscente

da E, ma che sono compresi nello spazio $O'O_5\beta\theta E$, presentano la a fine della separazione di E e D alla stessa temperatura.

I miscugli compresi nello spazio EFO_4OO_2C separano secondariamente E e C.

Anche qui si debbono distinguere i miscugli compresi in FO_4OO_2C i quali separano primariamente C, da quelli contenuti in EFO_4OO_2 i quali separano primariamente E. Ma lo spazio EFO_4OO_2 risulta diviso dalla superficie di separazione secondaria $GO_5O'O_7$ in due parti: $FO_4OO_2\varkappa\theta\beta G$ e $\varkappa\theta\beta GE$. La prima è contenuta nello spazio $FO_4O_5GO_7O_2OO'$, e in essa i miscugli compresivi separano primariamente E, la seconda nello spazio $DGO_5ID_6NO_7O'$ ed i miscugli in essa compresi separano primariamente D. Perciò i miscugli di questa seconda parte debbono presentare un intervallo nel quale si deve compiere la trasformazione completa di D in E.

Il cammino di solidicazione di questi è analogo a quello dei miscugli degli spazi $O_7\varkappa\theta O'E$ e $O'O_5\beta\theta E$.

Anche per lo spazio EFO_4OO_2 si verifica che i miscugli le composizioni dei quali si trovano sopra una stessa retta uscente da E presentano l'inizio della separazione secondaria di C ed E alla stessa temperatura, e per lo spazio $\varkappa\theta\beta GE$, che i miscugli le composizioni dei quali si trovano sopra una stessa retta uscente da E presentano la fine della separazione di E e D alla stessa temperatura.

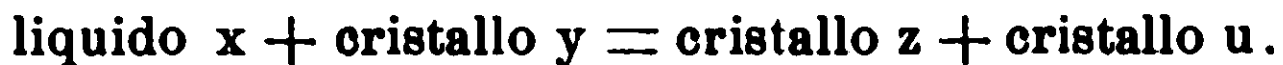
I miscugli compresi in CHO_4OO_1B presentano separazione secondaria di C e B.

Passiamo ora a studiare come procede la separazione terziaria dei diversi miscugli, e a questo scopo esaminiamo in che maniera solidificano i miscugli compresi nelle piramidi che abbiamo indicato al principio della nostra esposizione.

I miscugli contenuti nella piramide ABDO' danno separazione ternaria di ABD. e intorno a questa separazione nulla vi è da aggiungere a quel che si è già accennato nel primo caso; quelli compresi nella piramide ADEO' danno separazione ternaria di ADE. e su questa separazione occorre intrattenersi un po' a discuterne.

Sappiamo che nella separazione secondaria è il solido D che reagisce col liquido per formare E. Per le ipotesi fatte, nella se-

parazione terziaria in cui si presenta D come solido separantesi, deve quindi lo stesso D reagire col liquido per dare effettivo deposito di E ed A, ossia i miscugli compresi nella piramide sopra indicata, durante la separazione terziaria, debbono dar luogo alla reazione :

liquido x + cristallo y = cristallo z + cristallo u.

Nel nostro caso speciale il solido che reagisce è D, e la linea di separazione terziaria lungo la quale si compie la separazione di AED è precisamente O_7O'. Perciò i miscugli compresi nella piramide AEDO', nel cristallizzare debbono dar luogo a liquidi che portano la loro composizione sulla curva di equilibrio univariante O_7O' allorquando si inizia la separazione dei tre solidi AED.

Come al solito, quando questo succede, il punto rappresentante il miscuglio originario, quello rappresentante il liquido, e quello rappresentante la composizione totale del solido con esso liquido in equilibrio si trovano per diritto. Però il solido separatosi deve essere costituito di due sole fasi, e perciò il punto che ne rappresenta la composizione totale deve trovarsi sulla congiungente i punti che rappresentano le composizioni dei solidi in equilibrio col liquido in quell'istante.

Delle tre fasi che si separano terziariamente, nel momento in cui si inizia la separazione terziaria si possono trovar presenti soltanto A e D oppure E e D, e non A ed E, perchè, come si sa, deve aver luogo la reazione

liquido x + cristallo D = cristallo A + cristallo E.

Perciò il punto rappresentante il solido in equilibrio col liquido, nel momento in cui si inizia la separazione terziaria, si trova o sopra AD o sopra ED.

Continuando la separazione terziaria, il liquido si muove lungo O_7O', mentre il punto rappresentante la composizione totale del solido in equilibrio, il quale deve trovarsi per diritto col punto di liquido e col punto che rappresenta la composizione del miscuglio originario, e deve anche essere compreso nel piano individuato dai punti rappresentanti le fasi solide separantisi, si sposta nel piano ADE.

Però, per i miscugli compresi nella piramide ADEO', avviene che prima che la composizione totale del solido abbia oltrepas-

sata la linea AE, il liquido è già pervenuto in O', e cominoia allora la trasformazione quaternaria di cui diremo in seguito.

Si vede chiaramente che non solo i miscugli della piramide ADEO' possono dare ADE, come separazione di tre solidi; ma che gli stessi tre solidi possono pure separarsi dai miscugli dello spazio $AO_7O'E$.

Qui sembrerebbero quindi non valere le regole innanzi enunciate per la determinazione degli spazi in cui ha luogo una speciale separazione; però, se, in analogia a quanto si è detto allorchè si parlava della separazione secondaria, conveniamo di chiamare separazione terziaria solo la separazione di tre solidi immediatamente precedente la separazione quaternaria, le regole enunciate valgono anche in questo caso.

I miscugli, le composizioni dei quali sono comprese nella piramide BDEO' dànno separazione terziaria di BDE lungo la curva O_5O'. La solidificazione di questi miscugli si compie in maniera analoga a quella dei miscugli della piramide ADEO', e perciò facciamo a meno di parlarne.

Anche qui si vede che non solo i miscugli della piramide BDEO' dànno separazione dei tre solidi BDE, ma che anche quelli contenuti in $BO_5O'E$ fanno altrettanto. Questi ultimi però, analogamente a quelli compresi in $AO'O_7E$, dopo aver depositato tre solidi, non presentano subito, come vedremo, separazione quaternaria, e quindi solo i miscugli della piramide BDEO' presentano separazione terziaria, propriamente detta, dei tre solidi BDE.

Le tre piramidi di separazione terziaria ABDO', ADEO', BDEO formano insieme il solido ABDEO' che è diviso dal piano AEB nel tetraedro irregolare ABDE e nella piramide ABEO'.

Ora, come si sa, i miscugli della piramide ABEO' separano terziariamente ABE, e quindi, siccome essi sono anche compresi in una delle piramidi sopra ricordate, debbono presentare due separazioni terziarie, e cioè una delle tre ABD, ADE, BDE, e poi l'altra ABE.

Abbiamo visto che le prime tre separazioni si presentano prima che i miscugli nel solidificare portino la composizione del loro liquido in O'. Quando la composizione del liquido giunge in O', allora — sempre per le ipotesi fatte — trovandosi D come corpo di fondo, deve aversi la reazione

liquido x + cristallo y = cristallo z + cristallo u + cristallo v.

Siccome il solido che scompare è sempre D, e quello che si viene ad aggiungere è quello dei quattro ABDE che non si era depositato nella precedente cristallizzazione terziaria, ne viene che, dopo un arresto di trasformazione quaternaria, i miscugli compresi nella piramide ABEO' dànno luogo a separazione terziaria di ABE, perchè il liquido a cui essi dànno origine, quando tutto il D è scomparso, si porta sulla curva O'O.

Di qui già si vede una proprietà inerente alla separazione quaternaria dei diversi miscugli a seconda della posizione da essi occupata nel tetraedro. I miscugli compresi nel tetraedro ABDE dànno liquidi che pervengono in O', qui separano quattro fasi e solidificano completamente, perchè il liquido scompare prima che tutto il D presente come corpo di fondo abbia reagito: i miscugli invece contenuti nella piramide ABEO' giungono in O' dove separano ABDE, ma non finiscono qui di solidificare, perchè il solido D sparisce prima che tutto il liquido abbia reagito.

I miscugli contenuti nella piramide ABEO dànno separazione terziaria di ABE. Questa piramide comprende l'altra ABEO' dove si ha separazione di ABE dopo la fermata di trasformazione quaternaria.

I miscugli che, pur trovandosi compresi nella piramide ABEO. non sono contenuti nell'altra ABEO', dànno separazione terziaria dopo la secondaria di AB, BE od EA.

Però, se si osserva bene, si vede che parte dei miscugli contenuti in ABEO presenta anche separazione secondaria di BD, ADi ED. Per non complicare la figura non abbiamo indicati in essa, diversi spazi in cui può considerarsi diviso il campo di separazione terziaria di ABE; solo ricordiamo che gli spazi di separazione secondaria sono sempre limitati, oltre che dalle faccie del tetraedro, anche da falde coniche aventi per vertici i punti rappresentanti le fasi separantisi e per direttrici le linee di separazione terziaria. È facile perciò immaginare come queste superficie limitanti gli spazi di separazione secondaria taglino lo spazio di separazione di ABE, in maniera che possiamo senz'altro passare a vedere in che modo cristallizzano i miscugli compresi in ognuno di questi spazi.

I miscugli che separano secondariamente AB, BE ed EA, dopo

la separazione primaria, dànno origine a liquidi che pervengono con separazione secondaria, direttamente sulla curva di equilibrio univariante O'O, dopo aver percorso durante la separazione secondaria la curva di intersezione delle superficie di separazione secondaria col piano che passa per i punti rappresentanti i due solidi che si separano ed il miscuglio originario.

I miscugli invece compresi nello spazio di separazione di BD i quali manifestino separazione terziaria di ABE, si vede subito che non possono con semplice separazione di due solidi dar luogo a liquidi che pervengono sulla curva di equilibrio univariante O'O di separazione di questi tre solidi. Prendiamo in esame uno qualunque di essi che dia come separazione primaria, per esempio, B.

Il liquido che prende origine da questo miscuglio percorre solidificando, prima la retta che passa per B e per il punto che rappresenta la composizione originaria del miscuglio stesso, allontanandosi da B. Giunta la composizione del liquido sulla superficie di separazione secondaria $IO_6O'O_5$ incomincia a separarsi D, e la composizione del liquido varia sulla superficie ora detta mantenendosi sempre compresa nel piano che passa per B, D e il punto rappresentante il miscuglio originario allontanandosi da B e D.

Il liquido perviene così sulla linea di equilibrio univariante O_5O' dove si inizia la separazione terziaria che in questo caso deve — per ipotesi fatta — procedere secondo l'equazione

liquido x + cristallo y = cristallo z + cristallo u,

ossia il solido D scompare per dar luogo insieme col liquido a formazione di B ed E.

Quando la composizione del liquido perviene sulla linea O_5O', il corpo di fondo consta di B e D, e quindi la sua composizione totale è rappresentata da un punto del segmento BD. Questo punto, come si sa, deve essere per diritto col punto rappresentante il miscuglio originario e col punto rappresentante la composizione del liquido in equilibrio; col procedere della solidificazione, mentre il liquido percorre la O_5O' portandosi verso O', siccome deve aversi deposito di E e B e scomparsa di D, la composizione totale del solido che si separa si porta verso l'interno del triangolo BDE pur mantenendosi sempre per diritto col punto che rappresenta il miscuglio originario e con quello che rappresenta il liquido in equilibrio.

Per i miscugli però compresi nella piramide ABEO ed esterni alla piramide ABEO' separanti secondariamente B e D — fra i quali trovasi compreso il miscuglio in esame —, avviene che il punto rappresentante la composizione totale del solido separatosi perviene sulla retta BE prima che la composizione del liquido abbia raggiunto O', ragione per cui, essendo completamente scomparso il solido D, l'equilibrio torna ad essere bivariante, ed il liquido abbandona la O_5O' per tornare a depositare due solidi che in questo caso non sono più B e D, ma B ed E. Il liquido perciò varia ora di composizione muovendosi sulla superficie di separazione secondaria $O_5O'OO_4$ fino ad arrivare sulla curva univariante O'O, dove viene ad aversi separazione terziaria di ABE.

La curva di raffreddamento di questi miscugli presenterà quindi un primo gomito all'inizio della separazione primaria di B o D, un secondo all'inizio della secondaria di essi due, un terzo all'inizio della terziaria di BDE, un quarto alla temperatura a cui ha termine questa separazione e incomincia quella dei due solidi B ed E. Quest'ultimo però differirà dai precedenti, perchè mentre i primi son dovuti a rallentamento nella velocità di raffreddamento, esso è invece dovuto ad aumento di velocità di raffreddamento. Un quinto gomito verrà ad aversi all'inizio della separazione terziaria di ABE, ed in ultimo si avrà la solita fermata eutettica per la separazione contemporanea di ABEC.

La solidificazione dei miscugli che presentano separazione terziaria di ABE e secondaria di AD procede in modo del tutto analogo a quello ora indicato: cioè i liquidi pervenuti sulla O_7O' di separazione terziaria di ADE compiono lungo essa questa separazione finchè D è completamente scomparso; quando D è scomparso essi abbandonano questa linea, si portano sulla superficie di separazione di A ed E, e separando questi due solidi pervengono sulla O'O di separazione terziaria di ABE e la percorrono fino in O dove solidificano completamente.

In maniera simile procede anche la solidificazione dei miscugli separanti secondariamente DE: solo notiamo che questi miscugli, a seconda della loro posizione, con questa separazione secondaria possono dare origine a liquidi che pervengono sulla O_5O' oppure sulla O_7O' e quindi presentano separazione di DEB o DEA. Queste due separazioni terziarie si compiono fino a scom-

parsa di D; in seguito, separando EB o EA i liquidi pervengono sulla O'O lungo la quale ha luogo separazione di ABE

I miscugli della piramide AECO danno separazione terziaria di AEC, dopo le secondarie di AC, CE, AE. Però questa piramide comprende non solo parte degli spazi in cui ha luogo separazione secondaria di AC, CE, AE, ma anche parte degli spazi ove ha luogo separazione secondaria di AD e DE. Nella figura, al solito, non abbiamo disegnate le parti in cui la piramide in parola può considerarsi divisa, per non complicarla maggiormente.

I miscugli degli spazi in cui ha luogo separazione secondaria di AC, CE, AE danno origine a liquidi i quali pervengono direttamente, dopo queste separazioni, sulla curva univariante O_2O lungo la quale ha luogo effettivo deposito di AEC, mentre i miscugli degli spazi in cui ha luogo separazione secondaria di AD e DE dànno origine a liquidi che dopo essere pervenuti sulla O_7O' di separazione terziaria di ADE separano questi tre solidi finchè tutto D è scomparso, e quindi, depositando AE, pervengono sulla O_2O.

I miscugli della piramide ACBO danno separazione terziaria di ACB e la loro solidificazione procede in modo normale.

I miscugli della piramide BECO danno separazione terziaria di BEC dopo le secondarie di BE, EC, CB. Questa piramide però, analogamente all'altra AECO, comprende anche parte degli spazi in cui si compie separazione secondaria di BD e DE.

La solidificazione dei miscugli appartenenti ai diversi spazi procede in maniera del tutto analoga a quella dei miscugli compresi negli analoghi spazi AECO, e noi perciò non ne parliamo.

Completata così la discussione della separazione terziaria, vediamo come si differenziano i miscugli nei riguardi della separazione quaternaria.

Le piramidi sopra indicate, che comprendono miscugli con una stessa separazione terziaria e che concorrono con il loro vertice nello stesso punto invariante, contengono miscugli i quali presentano separazione quaternaria delle stesse quattro fasi. Separazione quaternaria di ABDE la presentano perciò i miscugli compresi nel solido ABDEO', e quella di ABCE i miscugli contenuti nel tetraedro ABEC quando, durante il corso della solidificazione, siano pervenuti nel punto O.

I miscugli compresi nella piramide ABEO' sono contenuti

oltre che nel solido ABEDO' anche nel tetraedro ABEC, e quindi presentano separazione quaternaria di ABDE e di ABEC.

Difatti abbiamo visto che i miscugli della piramide ABEO danno origine a liquidi che, dopo essere pervenuti in O' e avere separato ABDE secondo l'equazione

liquido x + crist. D = crist. A + crist. B + crist. E,

abbandonano il punto invariante O' — quando il solido D col procedere della solidificazione è tutto scomparso — e pervengono sulla curva di equilibrio univariante O'O. Continuando lungo questa curva a separare i solidi ABE, i liquidi stessi si portano in O dove terminano di solidificare separando ABEC.

Vediamo perciò come un miscuglio, il quale abbia dato origine ad un liquido che è pervenuto in O', si comporti a seconda della posizione che esso occupa nel solido ABDEO', allorquando avviene la separazione di ABDE.

Si consideri, per esempio, il miscuglio x compreso nel tetraedro ABDE. Esso, come sappiamo, dà origine ad un liquido che dopo aver separati uno, due e tre solidi perviene in O'.

Quando il liquido perviene in questo punto, sono in equilibrio con esso tre solidi, e quindi la composizione totale del solido è rappresentata da un punto di uno dei tre triangoli ABD, BDE, ADE. Nel nostro caso, il punto rappresentante il solido in equilibrio con il liquido O' è m — punto d'incontro della O' x con la relativa faccia del tetraedro —: il solido quindi è costituito di BED. Non appena si inizia la separazione quaternaria — che procede secondo l'equazione

liquido O' + crist. D = crist. A + crist. B + crist. E;

tra i solidi viene a trovarsi anche A, e quindi la composizione totale del solido in equilibrio col liquido O' deve essere rappresentata da un punto interno del tetraedro ABDE. D'altra parte questa composizione deve anche essere rappresentata da un punto della retta O' x, perchè la composizione del solido e quella del liquido debbono in complesso dare la composizione totale x, in maniera che a mano a mano che la solidificazione procede con separazione dei quattro solidi ABDE il punto rappresentante la composizione totale del solido in equilibrio col liquido si muove da m verso O'. Data però la posizione di x avviene che giunge un mo-

mento in cui m si porta in x, ed allora il miscuglio è completamente solidificato, ed i solidi presenti sono ABDE.

Come facilmente si vede osservando la figura, se il punto x prende posizioni varianti da m ad a sulla retta m O' — essendo a il punto d'incontro del piano ABE con la stessa retta m O' —, i miscugli rappresentati da questi punti, quando sono completamente solidificati, risultano costituiti di quattro solidi, salvo naturalmente i miscugli ternari delle faccie del tetraedro che risultano costituiti di tre solidi.

Se invece la composizione originaria del miscuglio è compresa nella piramide ABEO', e se supponiamo per esempio che essa sia rappresentata dal punto y — sempre appartenente alla O' m —, avviene che la composizione totale del solido in equilibrio col liquido, durante la separazione quaternaria, percorre la retta O' m da m verso O', ma prima di giungere in y si porta sul punto a di incontro del piano ABE con la retta O' m. Giunta la composizione del solido in a tutto D è scomparso, e si trovano in equilibrio col liquido solo i solidi A, B, E: da allora l'equilibrio torna ad essere univariante e la composizione del liqnido varia lungo la curva di equilibrio univariante O'O. Pervenuto il liquido in O incominciano a separarsi i quattro solidi ABEC, ed il miscuglio termina ivi di solidificare.

Similmente a quel che abbiamo fatto (loc. cit.) discutendo sull'analisi termica nei sistemi quaternari in cui non compaiono nè composti nè cristalli misti, dovrebbe ora trattarsi del modo in cui, a mezzo di sezioni fatte con piani singolari nel tetraedro delle concentrazioni, potrebbero determinarsi le caratteristiche del sistema di cui abbiamo qui svolta la teoria. Però ci sembra che questo possa agevolmente farsi dopo la trattazione da noi sviluppata, e dopo la descrizione che abbiamo qui fatta del diverso modo di solidificazione dei vari miscugli. Perciò noi ci dispensiamo dal trattarne.

Tipo II. — Nel sistema quaternario si presenta un composto binario il quale acquista stabilità a temperatura inferiore a quella di tutti gli eutettici ternari e prima che i diversi miscugli quaternari siano completamente solidificati. Nel sistema quaternario non si presentano cristalli misti.

La trattazione di un caso del tipo corrispondente a quello che noi qui prendiamo in esame è stata fatta da Stoffel [1] per i sistemi ternari. Noi [2] poi ci siamo occupati della genesi di questo caso, e dello studio di esso e di un altro dello stesso tipo.

Per semplice analogia si vede che il tipo di cui ora vogliamo intrattenerci può presentare diversi casi ben distinti; ma noi tratteremo di uno solo di questi sia per brevità, sia per non perdere di vista lo scopo prefissoci.

Il caso che vogliamo studiare si può considerare derivante dal secondo caso del tipo precedente, immaginando che nella fig. 6 parte della superficie FO_4OO_2 vada a coincidere con parte della superficie $GO_5O'O_7$, in modo che esse superficie siano distinte solo al disotto della isoterma alla quale può essere stabile il composto; si vengono cosi a descrivere le diverse superficie di separazione secondaria che nel caso in questione ci interessa considerare. Si ottiene a questo modo la fig. 7: in questa il punto O_7 della fig. 6 è andato a coincidere col punto O_2. il punto F si è portato su G, ed il punto O_5 su O_4.

Ed allora questo caso si può così enunciare:

Quando il composto binario — che diventa stabile a temperatura inferiore a quella di tutti gli eutettici ternari — si separa assieme ad uno dei suoi costituenti la solidificazione si compie in modo che dal liquido si depositano effettivamente il costituente ed il composto; quando invece esso si separa assieme con l'altro costituente durante la solidificazione ha luogo la reazione

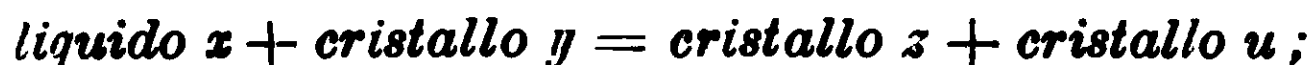
$$\textit{liquido } x + \textit{cristallo } y = \textit{cristallo } z.$$

ove il solido y che scompare è appunto detto costituente.

Quando nella cristallizzazione terziaria si separano il com-

[1] Loc. cit.
[2] Gazz. Chim. It. *41*, I 621 (1911).

posto binario ed il componen'e y. la reazione che ha luogo durante la separazione è

liquido x + cristallo y = cristallo z + cristallo u ;

e quando si separano quatt o solidi fra cui il composto binario ed il componente y la reazione che si compie è

liquido x + cristallo y = cristallo z + cristallo u + cristallo v.

Quando si separano tre o quattro solidi fra i quali non sono compresi il componente y ed il composto si ha sempre effettivo deposito dei solidi stessi.

Come nel tipo precedente, anche in questo dobbiamo prendere in considerazione cinque fasi solide: uno di questi solidi è stabile solo al disotto di una certa temperatura, ma questo nulla modifica nei riguardi degli spazi di separazione primaria nei quali può considerarsi diviso il tetraedro. Infatti gli spazi di separazione primaria sono sempre cinque, e cioè: $ALO_3NO_2MO_1OO'X$; $BIO_4HO_1LO_3O'YO$, $CHO_4GO_2MO_1OYX$, $DGO_4IO_3NO_2XYO'$ e $XYO'O$, dove i miscugli compresivi separano primieramente e rispettivamente i solidi A, B, C, D ed E (che al solito è il composto binario).

Mentre però nel secondo caso del tipo precedente non poteva aversi separazione di C accanto a D, perchè il solido E era stabile anche a temperatura superiore a quella alla quale le miscele binarie di C e D sono completamente solidificate, qui questa separazione si deve avere, e quindi deve esistere una superficie su cui essa si compie superficie che mancava nel caso precedentemente discusso.

Le superficie di separazione secondaria sono quindi $LO_3O'OO_1$, $NO_2XO'O_3$, MO_1OXO_2, $IO_4YO'O_3$, GO_4YXO_2, HO_4YOO_1H, XOO', $OO'Y$, OXY, $O'YX$ lungo le quali si ha la separazione secondaria rispettivamente di AB, AD, AC, BD, DC, CB, AE, BE, CE, DE.

Nella separazione terziaria può aversi anche separazione di ACD e BCD, e quindi le linee lungo le quali si ha separazione terziaria invece di sette, come nel tipo precedente, debbono qui essere nove.

Noi abbiamo detto che in genere le linee di separazione terziaria sono le intersezioni delle superficie di separazione secondaria. Orbene, se si esamina la figura, si vede che le linee di intersezione delle superficie di separazione secondaria sono dieci e non nove, quante abbiamo detto essere le linee di separazione terziaria.

Fra queste curve però comprendiamo anche la XY, che non si può effettivamente chiamare una linea di intersezione delle superficie di separazione secondaria. inquantochè più che una linea di intersezione essa è la linea lungo la quale la superficie GO_4YXO_2 viene a scindersi nelle due XYO e XYO'. Essa linea deve essere una isoterma perchè solo al disotto della temperatura che ad essa corrisponde il composto E acquista stabilità. e quindi solo al disotto di questa temperatura possono esistere le superficie lungo

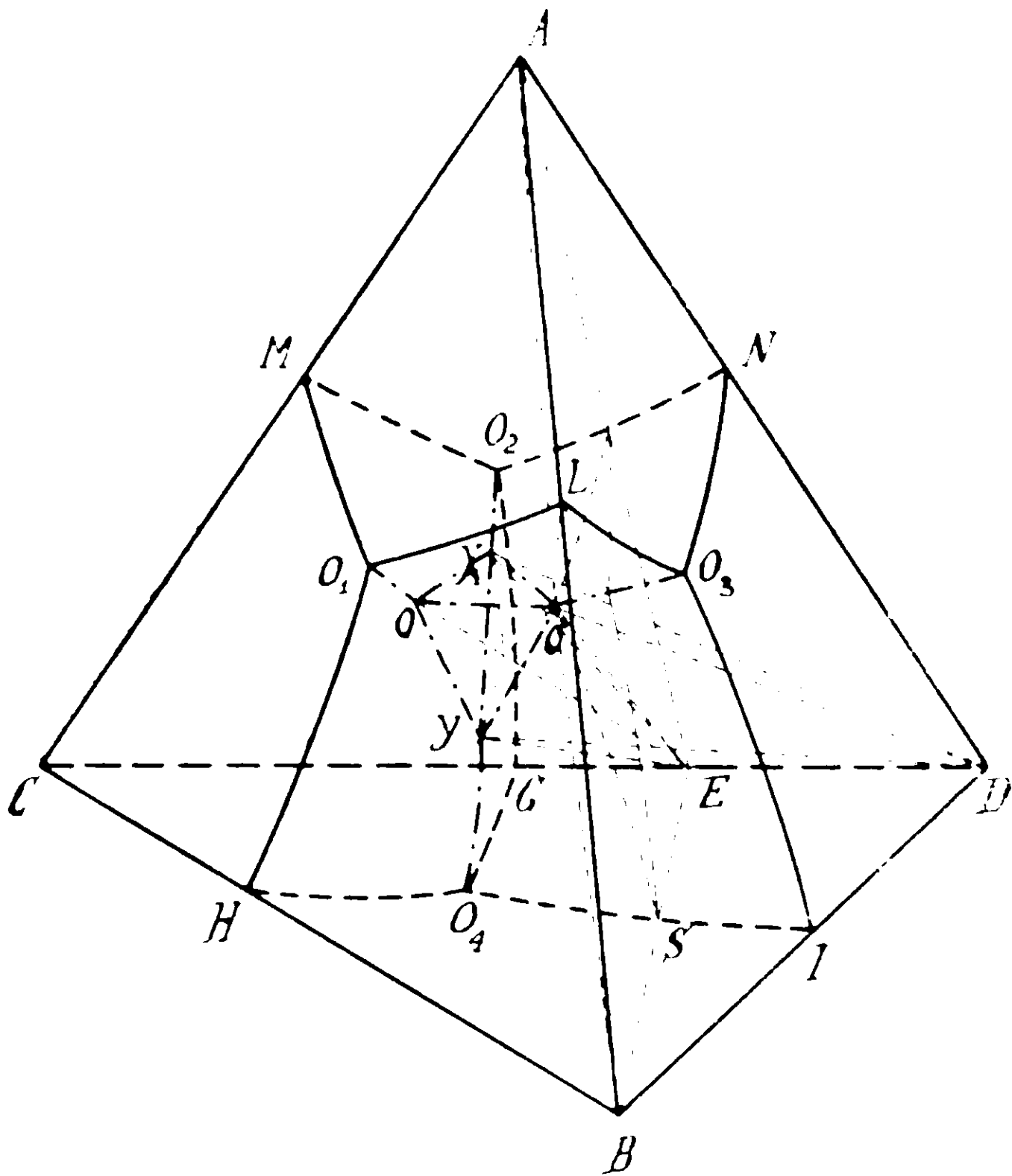



Fig. 7.

le quali può aversi separazione secondaria del composto e di uno dei componenti; invece le linee lungo le quali si compie separazione terziaria non possono essere isoterme e lungo di esse la temperatura si va continuamente abbassando.

Perciò la XY, sebbene sembri risultare dall'incontro di superficie di separazione secondaria, non può essere una linea di separazione terziaria perchè è una isoterma e non può essere quindi seguita dai liquidi che nel cristallizzare pervengono su di essa.

Quindi le linee di separazione terziaria del nostro sistema sono O_3O', O_2X, O_1O, O_4Y, XO', YO', O'O, XO. YO lungo le quali si ha rispettivamente separazione di ABD. ADC, ACB, BDC. ADE, BDE. ABE, ACE, BCE.

I punti invarianti, come nel caso precedente, sono due: uno eutettico e uno di trasformazione di primo ordine.

Visto così il numero ed il genere delle diverse separazioni, analogamente a quanto abbiamo fatto in precedenza, potrebbero descriversi i diversi spazi di separazione secondaria, terziaria e quaternaria.

Però noi ci dispensiamo dal farlo per brevità e perchè ci sembra facile questa descrizione dopo quel che abbiamo detto fin qui. Solo per maggiore intelligenza tratteremo del modo di cristallizzazione di alcuni miscugli i quali caratterizzano i diversi tipi di solidificazione.

I miscugli che dànno origine a liquidi i quali pervengono direttamente con separazione primaria sulle superficie OXY, O'XY, O'OY. O'OX. si sa già come solidificano, perchè queste superficie corrispondono rispettivamente alle superficie OO_2FO_4, $O'O_7GO_5$, $O'OO_4O_5$, $O'OO_2O_7$ della fig. 6. Lo stesso vale per i misculi che con separazione secondaria pervengono direttamente sulle linee O_1O, XO. YO, O_3O', XO', YO', O'O della fig. 7, corrispondenti rispettivamente alle linee O_1O, O_2O, O_4O, O_6O', O_7O', O_5O', O'O della fig. 6.

Resta quindi solo a parlare dei miscugli i quali solidificando dànno origine a liquidi che pervengono con separazione primaria sulla superficie GO_4YXO_2, e di quelli i quali dànno origine a liquidi che pervengono con separazione secondaria sopra le linee di equilibrio univariante O_2X ed O_4Y.

Questi miscugli possono essere compresi in tre spazi diversi: nella piramide che ha per base la faccia ADC e per vertice il punto X; nello spazio delimitato dai due piani CDX, CDY e dalle falde coniche aventi per vertici C e D e per direttrice la curva XY; nella piramide avente per base la faccia BDC e per vertice il punto Y.

I miscugli della piramide ADCX dànno origine a liquidi che dopo aver presentato separazione secondaria di due dei solidi A, D, C pervengono sulla curva di equilibrio univariante O_2X e lungo essa separano tutti e tre questi solidi spostandosi verso X

Giunto il liquido in X, la temperatura del miscuglio, la quale si è andata via via abbassando col procedere della solidificazione, è giunta a quella a cui può esistere il composto E. Allora i solidi C e D separatisi e presenti come corpi di fondo reagiscono per formare E. L'equilibrio resta così invariante finchè o tutto il C o tutto il D è scomparso per la formazione di E. Quale dei due solidi, C e D, scompare per primo dipende dalla posizione del miscuglio originario rispetto alla posizione di E: per un miscuglio della piramide che ha per base il triangolo ACE e per vertice X è D il primo solido a scomparire, mentre per un miscuglio della piramide che ha per base il triangolo AED e per vertice X è C a scomparire per primo.

I miscugli quindi della piramide ADEX dànno origine a liquidi i quali, dopo una fermata nel punto X continuano a separare i tre solidi ADE secondo l'equazione

liquido x + crist. D = crist. A + crist. E,

lungo la linea di equilibrio univariante XO'. e seguono questa fino ad O', o fino a che tutto D è scomparso, a seconda che il miscuglio originario è anche compreso nello spazio ABDEO' oppure nella piramide ACEO' per le ragioni che abbiamo studiato in precedenza.

Per i miscugli della piramide ACEO' avviene dunque che, prima che il liquido sia giunto in O', il solido D è tutto scomparso, e quindi, tornando l'equilibrio ad essere bivariante, deve il liquido abbandonare la XO' per portarsi sulla superficie XOO', dove separa A ed E. Qui esso segue la linea di intersezione della superficie XOO' col piano individuato dai punti A ed E e dal punto rappresentante il miscuglio originario, finchè si porta sulla linea O'O. Lungo questa esso continua a separare i tre solidi ABE fino in O, dove finisce di solidificare separando ABEC,

La curva di raffreddamento di un miscuglio di questo genere presenterà un primo gomito all'inizio della separazione primaria di A, C o D, un secondo all'inizio della separazione secondaria di due di questi solidi, un terzo all'inizio della separazione di tutti e tre, un arresto alla temperatura di formazione di E, un quarto gomito dovuto all'aumento nella velocità di raffreddamento quando D viene completamente a mancare, un quinto all'inizio della sepazione terziaria di ABE, ed infine una fermata eutettica.

I liquidi i quali pervengono in O', presentano quivi la reazione

liquido x + crist. D = crist. A + crist. E + crist. C ,

e, o finiscono lì di solidificare (e questi provengono da miscugli compresi anche nel tetraedro ABDE), oppure avviene che D scompare prima che i liquidi siano del tutto solidificati, ed allora essi continuano a percorrere la linea O'O fino in O dove finiscono di solidificare separando ABCE (e questi prendono origine da miscugli compresi anche nella piramide AEBO').

La curva di raffreddamento di un miscuglio il quale termina di solidificare in O' presenterà un primo gomito all'inizio della separazione primaria, un secondo all'inizio della secondaria, un terzo all'inizio della terziaria, una fermata alla temperatura di formazione di E, ed un'altra fermata di trasformazione in O' con la quale ha termine la solidificazione dopo un intervallo di separazione terziaria.

Invece la curva di raffreddamento dei miscugli che dopo la trasformazione in O' pervengono sulla curva di equilibrio univariante O'O, oltre i gomiti indicati per le curve di raffreddamento precedenti, presenteranno un'altra fermata eutettica dopo un intervallo di separazione terziaria.

I miscugli della piramide ACEX, dopo una fermata in X, seguitano a separare terziariamente i tre solidi ACE seguendo la linea XO fino in O, dove terminano di solidificare separando ABEC. Le curve di raffreddamento di questi miscugli presentano prima tre gomiti e poi due arresti separati fra loro da un intervallo di cristallizzazione.

I miscugli dello spazio CDXY danno origine a liquidi i quali dopo la separazione secondaria di C e D pervengono sulla linea XY. Pervenuti su questa linea, i solidi C o D reagiscono fra loro a formare E, e l'equilibrio resta invariante finchè una delle due fasi C o D è scomparsa.

Nei miscugli dello spazio limitato dai piani passanti per lo spigolo CD e per i punti X, Y; e dalle falde coniche aventi per per vertici C ed E e per direttrice la linea XY; il solido che scompare è D; nei miscugli invece compresi nello spazio limitato dai piani passanti per lo spigolo CD e per i punti X, Y e dalle falde coniche aventi per vertici E e D e per direttrice XY è la fase C che scompare. Da questi miscugli quindi, essendo possibile la reazione:

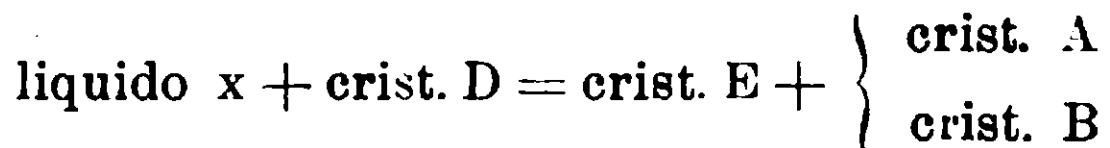
liquido x + crist. D = crist. E

deve prendere origine un liquido che perviene sulla superficie XYO', qui separa D ed E, e si muove su questa superficie fino a portarsi sopra una delle linee univarianti XO' e YO', purchè però il solido D non sia completamente scomparso prima che il liquido sia giunto su queste linee.

Il solido D scompare in quei miscugli la composizione dei quali è anche compresa nello spazio limitato dalla superficie XYO' e dalle falde coniche che hanno per vertice E e per direttrici le linee XY, XO', YO'. Allorchè D scompare, e in presenza del liquido resta solo E, il liquido continua a solidificare separando E, finchè perviene su una delle tre superficie XOY, YO'O, XO'O: qui separa rispettivamente le coppie di solidi E C, E B, E A, e perviene sopra una delle tre linee univarianti YO, XO, O'O, che segue finchè in O termina di solidifioare separando ABCE.

La curva di raffreddamento di questi miscugli presenta perciò prima due gomiti, poi una fermata, alla temperatura di formazione di E, poi un altro gomito derivante da un aumento di velocità di raffreddamento allorchè il liquido abbandona la superficie XYO', poi altri due gomiti, ed infine uua fermata eutettica.

I miscugli invece i quali pervengono sa XO' o su YO' seguono queste linee fino in O' separando rispettivamente ADE e BDE se, prima di arrivare ad O, per la reazione

$$\text{liquido } x + \text{crist. D} = \text{crist. E} + \left\{ \begin{array}{l} \text{crist. A} \\ \text{crist. B} \end{array} \right.$$

il solido D non è completamente scomparso.

Il solido D scompare in quei miscugli i quali sono anche compresi nelle piramidi ACEO' e BCEO'. I liquidi quindi che prendono origine da questi miscugli, quando viene a scomparire il solido D, abbandonano la linea XO' o YO' che avevano seguita, e portandosi rispettivamente sulle superficie di separazione XO'O, YO'O, dove separano AE o BE, raggiungono le linee di equilibrio univariante XO, O'O, YO che seguono fino in O, e qui finiscono di solidificare separando ABEC.

La curva di raffreddamento di questi miscugli presenterà prima due gomiti, poi una fermata alla temperatura di formazione di E, poi due altri gomiti, l'ultimo dei quali però dovuto ad un aumento di velocità di raffreddamento allorchè i liquid

abbandonano le linee XO'. YO', poi un altro gomito. ed infine la fermata eutettica.

I liquidi che pervengono in O'. o terminano ivi la loro solidificazione. oppure — dopo che si è compiuta la trasformazione quaternaria secondo l'equazione più volte ricordata — pervengono sulla O'O e la percorrono fino in O dove terminano di solidificare separando ABCE.

I liquidi che terminano la loro solidificazione in O' sono anche compresi nel tetraedro ABDE; quelli invece che pervengono sulla O'O e terminano di solidificare in O sono anche compresi nella piramide ABEO'.

La curva di raffreddamento dei primi presenta due gomiti, poi una fermata alla temperatura di formazione di E, poi un altro gomito, ed infine una fermata di trasformazione. La curva di raffreddamonto dei secondi invece. oltre la fermata di trasformazione, presenta un'altra fermata eutettica separata dalla prima da un intervallo di separazione terziaria.

I miscugli nei quali durante la trasformazione scompare D e restano in equilibrio C ed E pervengono sulla superficie XYO — di separazione di C ed E —, e. mantenendosi sulla intersezione di questa con il piano passante per lo spigolo CD ed il punto rappresentante il miscuglio originario, giungono sulla XO o sulla YO. le percorrono fino in O e qui solidificano completamente.

La curva di raffreddamento di questi miscugli presenta prima due gomiti, poi una fermata alla temperatura di formazione di E, indi un terzo gomito, ed infine una fermata eutettica.

I miscugli della piramide CBDY si comportano in maniera perfettamente analoga ai miscugli della piramide ACDX.

Anche qui dovrebbe trattarsi del modo in cui, a mezzo di sezioni del tetraedro fatte con piani singolari. potrebbero studiarsi le caratteristiche del sistema; ma noi non riteniamo necessario addentrarci in questo studio. perchè, dopo quanto abbiamo messo in rilievo, ci sembra che la determinazione di queste caratteristiche possa riuscire agevole a chiunque [1].

[1] Alle considerazioni fin qui svolte sui fenomeni di cristallizzazione nei sistemi quaternari seguiranno tra breve quelle che riguardano i sistemi quaternari con miscibilità completa e parziale allo stato solido. Queste ultime saranno illustrate da esperienze già in corso sulle leghe quaternarie di Fe, Mn. Ni, Cu.

PARTE SPERIMENTALE

Le esperienze sono state fatte nel modo seguente. Si fondevano in corrente di anidride carboniea quantità pesate dei quattro metalli. e dopo aver bene agitato si oolava la lega in una piccola lingottiera. Delle leghe così preparate si adoperavano cinquanta grammi per ogni esperienza.

Le esperienze di raffreddamento venivano fatte in piccoli cilindri di porcellana riscaldati elettricamente a mezzo di un avvolgimento di filo di nichel. I cilindri di porcellana erano rivestiti di filo di amianto: lo spessore del rivestimento era tale che l'apparecchio impiegava circa un'ora e un quarto per raffreddarsi da 250° a 60°. Dentro questi cilindri si mettevano provette di vetro di circa un centimetro di diametro e sei di altezza contenenti la lega. Le provette erano chiuse di sopra con un tappo di ferro con tre fori: per uno passava un tubo di vetro sottile dentro al quale si trovava il termometro, per un secondo un tubioino di vetro che portava l'anidride carbonica, e per il terzo un agitatore mosso da un motorino elettrico.

L'agitazione aveva lo scopo di evitare sopraraffreddamenti all'inizio della separazione primaria. Ci accorgemmo presto però che questa agitazione era inutile, perchè i valori ottenuti agitando erano gli stessi che senza agitare, e perciò dopo le prime circa cento èsperienze smettemmo l'agitazione.

Sopraraffreddamenti di qualche grado si verificano all' inizio delle cristallizzazioni secondaria, terziaria e quaternaria, ma questi non abbiamo potuto evitarli perchè non si poteva continuare l'agitazione quando già buona parte della lega si era solidificata.

I metalli adoperati erano in parte della casa Merck e in parte della casa Kahlbaum. Sebbene di diversa provenienza i punti di fusione concordavano nei limiti da 1°-1°.5 al massimo.

La misura della temperatura è stata fatta con termometro normale a mercurio.

Nell'esame del tetraedro delle concentrazioni abbiamo proceduto sostanzialmente nella maniera indicata nelle nostre note III e I sull'analisi termica nei sistemi a quattro componenti. Abbiamo

cioè studiato prima quattro sezioni del tetraedro fatte con piani paralleli a ciascuna delle quattro faccie, e dopo alcune sezioni appartenenti ai piani sezione passanti per gli spigoli.

Le prime quattro sezioni, per renderle più semplici possibile — data la complicazione dei fenomeni di cui qui siamo in presenza — abbiamo cercato di tirarle in modo che esse non interessassero, o per lo meno interessassero il meno possibile, le superficie di separazione secondaria. Questo ci è riuscito per le sezioni parallele alle facoie opposte ai vertici del Cd e del Bi; invece la sezione parallela alla faccia opposta al vertice del Pb taglia per un lungo tratto la superficie di separazione secondaria di Pb e Cd, per modo che i miscugli di una regione notevolmente estesa del triangolo sezione separano primariamente Cd anzichè Pb; la sezione parallela alla faccia opposta al vertice dello Sn taglia, ma solo per poco, la superficie di separazione secondaria di Sn e Cd e di Sn e Pb.

Queste quattro sezioni del tetraedro sono state studiate a mezzo di sezioni fatte con rette: in ogni triangolo sezione abbiamo studiato in genere tre sezioni parallele ai lati del triangolo e sei sezioni fatte con rette uscenti dai vertici e taglianti i lati opposti in punti che determinano segmenti dei lati stessi che stanno fra loro come 3 : 2 : 3.

Le sezioni dei piani sezione passanti per gli spigoli sono state fatte con rette le quali partono dal vertice rappresentante il punto in cui il triangolo sezione taglia lo spigolo opposto e tagliano alla loro volta lo spigolo per il quale passa il piano sezione che le contiene, in segmenti che stanno fra loro come 3 : 2 : 3.

Per ogni spigolo sono stati tirati due di questi piani i quali tagliano sugli spigoli opposti tre segmenti che stanno fra loro come 3 : 2 : 3.

Nelle tabelle che seguono riportiamo i dati sperimentali. Questi sono ordinati per piani sezioni: tutti quelli riferentisi ad uno stesso piano sezione sono contenuti in una stessa tabella, e tutti quelli appartenenti ad una stessa sezione retta del piano sezione sono raggruppati in una stessa serie.

Le leghe studiate le abbiamo distinte con numeri progressivi che vanno da 1 a 397. I numeri d'ordine riportati nelle tabelle

sono quelli con cui le rispettive leghe sono indicate nei nostri appunti di laboratorio.

Ne è risultata così una numerazione un po' saltuaria per le leghe di una stessa sezione, ma noi non abbiamo creduto opportuno di cambiarla per non generare confusioni.

Oltre le leghe quaternarie sotto riportate, abbiamo studiato anche buon numero delle leghe ternarie che stanno ai limiti delle nostre rette sezioni. Siccome i valori ottenuti per esse erano concordanti con quelli che si deducono dai diagrammi noti, dei sistemi ternari, non le abbiamo studiate tutte, e perciò non ripetiamo i dati di nessuna. I valori delle temperature che adotteremo per queste leghe ternarie nei nostri diagrammi sono perciò senza altro quelli che si ricavano dai rispettivi diagrammi di stato. Lo stesso vale per le leghe binarie che si trovano ai limiti delle sezioni rette contenute nei piani sezione passanti per gli spigoli.

Le temperature di trasformaziane le abbiamo riunite tutte in una unica colonna. Queste temperature di trasformazione abbiamo potuto riconoscerle come tali da un'insieme di caratteristiche: anzitutto dai valori di esse oscillanti entro limiti molto ristretti, in secondo luogo dall'andamento generale dei fenomeni di solidificazione che porta ad escluderle come temperature a cui s'inizia una qualunque separazione, e infine dall'aspetto che presenta la curva di raffreddamento in corrispondenza di esse. Mentre i gomiti di inizio di separazione rappresentano una vera variazione nella direzione della curva di raffreddamento, alle temperature corrispondenti alle trasformazioni la curva presenta invece un piccolo tratto orizzontale dopo il quale essa torna a discendere conservando la stessa direzione di prima.

SEZIONE col 40 % di Cd

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1ª	2ª	3ª	4ª	
1	40	30	27,5	2,5	199°	154°	138°	—	110°
2	40	30	25,0	5,0	200	150	134	68°	109
3	40	30	22,5	7,5	202	144	129	67	110
4	40	30	20,0	10,0	203	140	124	—	110
5	40	30	17,5	12,5	205	137	119	69	97°
6	40	30	15,0	15,0	208	135	112	70	95
7	40	30	12,5	17,5	211	132	104	69	95
8	40	30	10,0	20,0	212	123	95	70	
9	40	30	7,5	22,5	217	116	84	70	
10	40	30	5,0	25,0	218	110	—	70	
11	40	30	2,5	27,5	222	107	72	—	
12	40	17,5	40	2,5	188	145	139	—	109
13	40	15,0	40	5,0	187	145	133	—	113
14	40	12,5	40	7,5	185	146	113	—	
15	40	10,0	40	10,0	184	145	100	70	112
16	40	7,5	40	12,5	182	145	80	70	107
17	40	5,0	40	15,0	178	145	—	—	98 65°
18	40	2,5	40	17,5	175	144	92	—	65
19	40	17,5	2,5	40	200	95	85	—	
20	40	15,0	5,0	40	192	89	80	70	
21	40	12,5	7,5	40	187	87	—	70	
22	40	10,0	10,0	40	180	82	78	70	
23	40	7,5	12,5	40	175	85	85	70	
24	40	5,0	15,0	40	172	90	90	—	
25	40	2,5	17,5	40	170	95	95	70	

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1a	2a	3a	4a	
241	40	33,75	20,25	6	—	160°	132°	—	
242	40	26,25	15,75	18	—	111	—	70°	96°
243	40	22,50	13,50	24	194°	96	90	70	
244	40	18,75	11,25	30	190	82	—	69	
245	40	15,00	9,00	36	183	—	74	69	
246	40	7,50	4,50	48	162	110	73	70	
247	40	3,75	2,25	54	158	128	73	70	
248	40	20,25	33,75	6	192	139	134	—	110°
249	40	15,75	26,25	18	186	124	90	69	100
250	40	13,50	22,50	24	182	115	—	70	90
251	40	11,25	18,75	30	175	103	—	70	
252	40	9,00	15,00	36	175	88	80	70	
253	40	4,50	7,50	48	162	109	86	70	
254	40	2,25	3,75	54	153	127	85	69	
255	40	6	33,75	20,25	178	135	90	67	
256	40	12	30,00	18,00	183	130	—	70	100
257	40	24	22,50	13,50	197	121	106	69	
258	40	36	15,00	9,00	207	162	123	—	
259	40	42	11,25	6,75	216	184	124	—	
260	40	48	7,50	4,50	232	204	125	—	
262	40	6	20,25	33,75	174	104	79	69	
341	40	12	18,00	30,00	178	103	—	70	
263	40	18	15,75	26,25	180	101	—	68	
264	40	36	9,00	15,00	215	155	99	68	96

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1a	2a	3a	4a	
265	40	42	6,75	11,25	227°	180°	100°	69°	96°
266	40	48	4,50	7,50	234	205	102	—	
267	40	54	2,25	3,75	247	223	—	—	
268	40	20,25	6	33,75	198	—	83	69	
269	40	15,75	18	26,25	180	104	—	69	
270	40	9,00	36	15,00	181	138	—	70	103°
271	40	4,50	48	7,50	190	157	—	70	110
272	40	2,25	54	3,75	190	166	—	—	112
273	40	33,75	6	20,25	219	140	80	70	
274	40	26,25	18	15,75	200	—	122	70	112 95
275	40	18,75	30	11,25	189	133	122	70	112
276	40	15,00	36	9,00	187	141	122	—	112
277	40	7,50	48	4,50	188	158	122	—	112
278	40	3,75	54	2,25	188	164	122	—	112

SEZIONE col 45 % di Pb.

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1ª	2ª	3ª	4ª	
44	1	45	6	48	127°	95°	—	72°	
45	2	45	5	48	122	89	—	67	
46	3	45	4	48	116	84	—	70	
47	4	45	3	48	110	76	—	72	
48	5	45	2	48	109	80	—	71	
49	6	45	1	48	108	87	—	—	
43	2,5	45	40	12,5	168	153	95°	—	110°
42	5,0	45	40	10,0	168	149	120	—	
41	7,5	45	40	7,5	168	145	131	—	110
40	10,0	45	40	5,0	169	143	135	—	110
39	12,5	45	40	2,5	170	141	139	—	108
54	15	45	35	5	167	137	137	—	110
55	15	45	30	10	157	135	130	—	110 96°
56	15	45	25	15	140	135	123	—	95
57	15	45	20	20	143	143	113	69	
58	15	45	15	25	142	135	100	69	
59	15	45	10	30	140	126	85	70	
60	15	45	5	35	143	120	70	—	
50	2,50	45	15	37,5	130	98	72	—	
51	5,00	45	15	35,0	120	95	—	70	
61	6,25	45	15	33,75	120	—	92	70	
52	7,50	45	15	32,50	121	94	—	70	

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1a	2a	3a	4a	
62	8,75	45	15	31,25	123°	102°	93°	71°	
53	10,00	45	15	30,00	125	110	95	70	
63	11,25	45	15	28,75	130	130	95	70	
64	12,50	45	15	27,50	131	131	96	70	
65	13,75	45	15	26,25	137	134	97	70	
183	18,046	45	30,079	6,875	160	150	133	—	110°
184	12,891	45	21,485	20,625	140	129	113	70	95°
185	7,734	45	12,891	34,375	115	89	77	70	
186	5 156	45	8,594	41,250	115	—	82	70	
187	30,079	45	18,046	6,875	196	174	127	—	
188	25,782	45	15,468	13,750	187	162	115	—	96
189	21,485	45	12,890	20,625	168	147	101	70	95
190	12,891	45	7,734	34,375	138	120	72	70	108
191	8,594	45	5,156	41,250	110	110	72	—	
192	30 079	45	6,875	18,046	—	167	82	70	106
193	25.782	45	13,750	15,468	185	160	110	70	96
194	17.188	45	27,500	10,312	153	150	128	69	112 95
195	12,891	45	34,375	7,734	160	—	134	—	110
196	4.297	45	48,125	2,598	180	160	135	—	110
197	18,046	45	6,875	30,079	160	132	73	70	105
198	15,468	45	13,750	25,782	144	136	97	70	
199	10,312	45	27,500	17,188	150	123	121	—	110 95
200	7,734	45	34,375	12,891	160	136	121	—	112 96
201	2,578	45	48.125	4,297	188	157	—	—	108

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1a	2a	3a	4a	
202	6,875	45	30,079	18,045	150°	130°	118°	—	96°
203	20,625	45	21,485	12,890	158	158	123	—	96
204	34,375	45	12,891	7,734	2[illegible]0	180	123	—	96
205	41,250	45	8,594	5,156	231	195	123	—	
206	48,125	45	4,297	2,578	251	213	123	—	
207	6,875	45	18 046	30.079	143	100	97	69°	
208	34,375	45	7,734	12,891	212	177	101	—	96
209	41,250	45	5,156	8,594	232	193	102	—	
210	48,125	45	2,578	4,297	250	215	—	—	

SEZIONE col 60 % di Bi

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1a	2a	3a	4a	
66	1,5	34	4,5	60	98°	92°	80°	—	
67	3,0	34	3,0	60	110	93	74	—	
68	4,5	34	1 5	60	119	91	85	—	
69	2,5	12,5	25	60	112	105	74	70°	
70	5,0	10,0	25	60	110	100	77	70	
71	7,5	7.5	25	60	108	99	85	70	
72	10,0	5.0	25	60	111	102	91	70	78°
73	12,5	2.5	25	60	115	105	98	70	78
74	17,5	2,5	20,0	60	114	100	97	70	78
75	17,5	5.0	17,5	60	110	98	95	70	79
76	17,5	7,5	15,0	60	109	102	86	70	79
77	17,5	10,0	12,5	60	105	99	85	70	
78	17,5	12,5	10,0	60	104	100	80	70	
79	17,5	15,0	7,5	60	104	104	—	70	
80	17,5	17,5	5,0	60	112	108	72	69	
81	17,5	20,0	2,5	60	112	112	82	—	
154	12.858	21,427	5,715	60	101	85	71	—	
29	11,786	19,640	8,571	60	100	—	—	70	
155	10,715	17,855	11,428	60	100	—	78	70	
330	9 643	16,069	14,285	60	103	83	79	70	
156	8,572	14,284	17,142	60	103	87	78	70	
157	6;429	10,715	22,856	60	110	96	78	70	
158	4,286	7,142	28,570	60	110	107	78	70	
159	2,143	3,571	34 284	60	123	120	78	70	

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1a	2a	3a	4a	
160	21,426	12,858	5,714	60	114°	114°	—	70°	
161	17,855	10,715	11,428	60	105	100	83°	70	
162	14,284	8,572	17,142	60	110	96	89	70	
163	10,713	6,429	22,856	60	112	99	89	70	
164	7,142	4,286	28,570	60	114	105	89	70	
165	3,571	2,148	34,284	60	124	118	88	70	
166	21,426	5,714	12,858	60	110	106	90	70	
167	14,284	17,142	8,572	60	105	—	71	70	
168	10,715	22,856	6,429	60	103	90	72	70	
169	7,142	28,570	4 286	60	104	80	75	—	96°
170	12,858	5,714	21,426	60	112	98	94	70	79°
171	10.715	11,428	17,855	60	110	88	77	70	
172	8,572	17,142	14,284	60	110	80	—	70	
173	6,429	22,856	10,715	60	108	—	—	70	
174	4,286	28,570	7,142	60	108	81	—	70	
175	5,714	21,426	12,858	60	108	78	73	70	
333	8,571	19,640	11.786	60	105	74	71	70	
332	11.428	17,855	10,715	60	102	75	—	70	
331	14,285	16,069	9,643	60	105	81	74	70	
176	22.856	10,713	6,429	60	114	114	73	70	
177	28.570	7,142	4,286	60	122	118	73	70	
178	34,284	3,571	2,143	60	138	132	73	70	
179	5,714	12,858	21,426	60	110	98	76	70	
180	22,856	6,429	10,713	60	112	110	86	70	
181	28,570	4.286	7,142	60	125	122	86	70	
182	34,284	2,143	3,572	60	133	132	86	70	

SEZIONE col 60 % di Sn

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1a	2a	3a	4a	
101	10	2	60	28	164°	101°	100°	70°	76°
102	8	4	60	28	165	—	95	70	
103	6	6	60	28	168	—	88	70	
104	4	8	60	28	175	90	80	68	
105	2	10	60	28	175	91	80	70	
106	15	2 5	60	22,5	161	127	96	—	69
107	15	5,0	60	20,0	161	130	84	—	95° 64
108	15	7,5	60	17,5	160	133	80	68	100°
109	15	10,0	60	15,0	161	134	88	69	106
110	15	12,5	60	12,5	160	135	109	70	
111	15	15,0	60	10,0	159	136	121	—	110
112	15	17,5	60	7,5	158	138	129	—	110
113	15	20,0	60	5,0	158	139	136	—	109
114	15	22,5	60	2,5	157	—	140	—	109
120	25	12,5	60	2,5	158	156	138	—	109
121	25	10,0	60	5,0	157	155	128	—	110
122	25	7,5	60	7,5	156	154	109	70	
123	25	5,0	60	10,0	157	154	84	70	107 95
124	25	2,5	60	12,5	158	153	—	—	104
125	21,426	12,858	60	5,714	156	150	130	—	111
126	17,855	10,713	60	11,428	158	141	109	70	
127	10,713	6,429	60	22,846	160	110	82	—	90 63
334	8,927	5,357	60	25,713	163	96	88	68	
335	7,142	4,286	60	28,570	164	94	87	70	
336	5,357	3,215	60	31,427	167	97	—	70	
128	3,571	2,143	60	34,284	166	104	—	69	78

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1a	2a	3a	4a	
129	12,858	21 426	60	5,714	156°	139°	—	—	110°
130	10,715	17,855	60	11,428	162	126	136°	69°	108
131	8,572	14,284	60	17,142	163	112	120	70	
132	6,429	10,713	60	22,856	166	98	106	69	
337	5,357	8,927	60	25.713	167	—	80	—66	
338	4,286	7,142	60	28,570	170	—	80	70	
339	3,215	5,357	60	31,427	168	95	80	70	
133	2,143	3,571	60	34,284	167	103	80	70	
134	34,284	3,571	60	2 143	174	166	123	—	112
135	28,570	7,142	60	4,286	160	158	123	—	110
136	22,856	10.715	60	6,429	158	152	124	—	112 98°
137	17,142	14,284	60	8,572	163	141	123	—	111 99
340	8,571	19,640	60	11,786	165	—	122	70	112 95
138	5,714	21,426	60	12,858	167	129	96	70	112
139	34,284	2,143	60	3,571	172	166	—	—	112 78°
140	28,570	4,286	60	7,142	159	157	—	70	108
141	22,856	6.429	60	10,715	157	151	—	70	108
142	17,142	8,572	60	14,284	162	141	—	69	106
143	5,714	12 858	60	21,426	167	96	—	70	
144	21,426	5,714	60	12.858	156	146	—	70	103
145	10,715	22,856	60	6,429	161	—	132	—	110
146	7,142	28,570	60	4,286	163	154	132	—	110
147	3,571	34,284	60	2,143	—	167	132	—	110

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1^a	2^a	3^a	4^a	
148	12,858	5,714	60	21,426	162°	123°	84°	—	94° 63°
149	10.713	11,428	60	17,855	162	120	85	69°	103°
150	8 572	17,142	60	14,284	164	120	112	69	95
151	6,429	22,856	60	10,715	165	132	120	70	98
152	4,286	28,570	60	7,142	167	155	120	—	110
153	2,143	34,286	60	3,571	—	170	122	—	
325	12,5	25	60	2,5	158	139	139	—	109
326	10,0	25	60	5,0	162	142	134	—	109
327	7,5	25	60	7,5	165	141	130	—	109
328	5,0	25	60	10,0	165	141	119	—	80
329	2,5	25	60	12,5	171	145	97	—	

SEZIONI RETTE fra lo spigolo Sn-Cd e lo spigolo Pb-Bi

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1ª	2ª	3ª	4ª	
211	37,500	15,000	22,500	25,000	180°	114°	—	70°	95°
212	31,250	18,750	18,750	31 250	166	100	—	70	
213	25,000	22,500	15,000	37,500	146	82	—	68	
343	21,875	24,375	13.125	40.625	132	—	73°	70	
214	18,750	26,250	11,250	43.750	130	—	70	68	
344	15,625	28,125	9,375	46,875	114	—	70	68	
215	12,500	30,000	7,500	50,000	100	90	70	—	
345	9,375	31,875	5 625	53,125	100	80	75	—	
216	6,250	33,750	3.750	56,250	114	84	75	—	
217	33,750	3,750	56,250	6,250	169	160	—	—	108°
218	30,000	7,500	50,000	12 500	158	149	—	70	107
346	28,125	9,375	46,875	15,625	150	144	—	70	106
219	26,250	11,250	43,750	18,750	143	137	—	70	104
347	24,375	13,125	40,625	21,875	138	133	—	69	103
220	22,500	15,000	37,500	25,000	132	127	—	70	100
348	20,625	16,875	34,375	28,125	125	123	—	70	101
221	18,750	18,750	31,250	31,250	120	117	—	70	
349	16,875	20,625	28,125	34,375	115	110	—	70	
222	15,000	22,500	25,000	37,500	110	102	—	68	
350	13,125	24,375	21,875	40,625	100	87	—	69	
223	11,250	26.250	18,750	43,750	85	68	—	65	
351	9,375	28,125	15.625	46.875	75	—	68	66	
224	7,500	30,000	12,500	50,000	73	—	68	66	
352	5,625	31,875	9,375	53,125	77	—	70	68	
225	3,750	33,750	6,250	56,250	90	—	72	68	

SEZIONI RETTE fra lo spigolo Pb-Sn e lo spigolo Bi-Cd

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1a	2a	3a	4a	
235	15,000	37,500	22,500	25,000	127°	116°	109°	70°	96°
360	16,875	34,375	20,625	28,125	132	112	104	70	95
236	18,750	31,250	18,750	31,250	135	100	100	70	95
361	20,625	28,125	16,875	34,375	140	102	91	70	
237	22,500	25,000	15,000	37.500	143	100	82	70	
362	24,375	27,875	13 125	40,625	147	105	73	70	
238	26,250	18,750	11,250	43,750	146	97	—	70	
363	28,125	15,625	9,375	46,875	148	80	—	70	
239	30,000	12,500	7,500	50,000	148	91	74	70	
364	31,875	9,375	5,625	53,125	150	108	73	70	95
240	33,750	6,250	3,750	56,250	148	121	—	70	
226	3,750	33,750	56.250	6,250	164	125	—	—	
227	7,500	30,000	50,000	12.500	153	135	121	70	96
353	9.375	28,125	46 875	15,625	145	123	117	70	95
228	11,250	26,250	43,750	18,750	140	119	—	70	107° 96
354	13,125	24,375	40,625	21,875	135	116	—	70	95
229	15,000	22,500	37,500	25,000	129	123	—	69	104 96
355	16,875	20,625	34,375	28,125	121	102	—	70	
230	18,750	18,750	31,250	31,250	122	116	98	68	
356	20.625	16,875	28,125	34,375	130	112	93	66	
231	22,500	15,000	25,000	37,500	125	105	—	70	
357	24,375	13,125	21,875	40,625	132	96	—	70	
232	26,250	11,250	18,750	43.750	138	90	78	70	
358	28,125	9,375	15,625	46,875	140	92	83	70	
233	30,000	7,500	12,500	50,000	140	96	87	70	
359	31,875	5,625	9,375	53,125	—	107	88	70	
234	33,750	3,750	6,250	56,250	141	121	88	70	

SEZIONI RETTE fra lo spigolo Sn-Cd e lo spigolo Pb-Bi

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1ª	2ª	3ª	4ª	
279	37,500	25,000	22,560	15,000	192°	118°	—	68°	95°
365	34,375	28,125	20,625	16,875	188	116	—	70	106° 96
280	31,250	31,250	18,750	18,750	180	124	113°	69	
366	28 125	34,375	16,875	20.625	—	125	107	70	97
281	25,000	37,500	15,000	22.500	175	132	102	68	96
367	21 875	40,625	13,125	24,375	163	133	96	69	
282	18,750	43,750	11,250	26,250	162	135	93	69	95
368	15,625	46,875	9,375	28,125	153	137	84	70	100
283	12,500	50,000	7 500	30,000	145	106	76	69	
284	33.750	6,250	56,250	3,750	173	160	—	—	111
369	31,875	9,375	53,125	5,625	168	155	—	—	118
285	30,000	12 500	50,000	7.500	163	148	123	—	111
370	28,125	15,625	46,875	9,375	156	144	123	—	112 95
286	26,250	18,750	43,750	11,250	156	140	120	69	108 98
371	24,375	21,875	40,625	13,125	150	136	121	69	110 95
287	22,500	25,000	37,500	15,000	150	131	119	69	97
372	20,625	28,125	34,375	16,875	141	125	120	70	110 97
288	18,750	31,250	31,250	18,750	140	121	—	69	106 96
373	16,875	34,375	28,125	20,625	131	118	—	70	96
289	15,000	37,500	25,000	22,500	133	118	113	70	96
374	13,125	40,625	21,875	24,375	125	119	109	70	96
290	11,250	43,750	18,750	26,250	122	115	105	70	94
375	9,375	46,875	15,625	28,125	135	113	97	70	
291	7,500	50,000	12,500	30.000	138	103	90	70	94

Sezioni rette fra lo spigolo Pb–Cd e lo spigolo Sn–Bi

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1ª	2ª	3ª	4ª	
292	26,250	43,750	18,750	11.250	198°	165°	123°	—	100°
387	24,375	40,625	21,875	13,125	175	153	121	70°	100
293	22,500	37 500	25,000	15,000	165	140	121	—	97°
388	20,625	34,375	28,125	16,875	—	152	122	70	100
389	16,875	28,125	34,375	20,625	123	111	—	70	96
294	15,000	25,000	37,500	22,500	129	123	105	70	95
390	13.125	21,875	40,625	24,375	135	116	100	70	93
295	11,250	18,750	43,750	26,250	142	110	85	70	
391	9,375	15,625	46 875	28,125	147	100	—	70	
296	7.500	12,500	50,000	30,000	149	90	75	65	
392	5,625	9,375	53,125	31,875	155	—	—	70	
297	3,750	6,250	56,250	33,750	162	85	—	70	
298	37,500	22,500	25,000	15,000	187	—	122	70	95
393	34,375	20,625	28,125	16,875	180	124	110	70	95
394	28,125	16,875	34,375	20,625	160	128	88	70	104
299	25,000	15 000	37,500	22,500	150	130	—	70	102
395	21,875	13,125	40,625	24,375	140	134	—	70	100
300	18,750	11,250	43,750	26,250	136	129	79	65	95
396	15,625	9,375	46,875	28.125	142	118	77	—	92
301	12,500	7,500	50,000	30,000	150	110	82	70	
397	9,375	5,625	53,125	31 875	151	—	88	70	
302	6,250	3.750	56,250	33,750	158	105	85	70	

SEZIONI RETTE fra lo spigolo Sn-Pb e lo spigolo Cd-Bi

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1ª	2ª	3ª	4ª	
303	6,25	33,75	56,25	3,75	166°	159°	134°	—	109°
304	12,50	30,00	50,00	7,50	150	145	133	—	109
305	18,75	26,25	43,75	11,25	—	134	—	—	110 95°
306	25,00	22,50	37,50	15,00	155	131	118	69°	110 95
307	31,25	18,75	31,25	18,75	170	126	103	69	98
308	37,50	15,00	25,00	22,50	180	118	—	69	95
309	43,75	11,25	18,75	26,25	190	108	78	68	
310	18,75	43,75	26,25	11,25	158	144	127	—	110 95
311	25,00	37,50	22,50	15,00	167	140	120	69	96
312	37,50	25,00	15 00	22,50	193	—	101	69	92
313	43,75	18.75	11,25	26,25	200	95	86	70	

SEZIONI RETTE fra lo spigolo Pb-Cd e lo spigolo Sn-Bi

Numero d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperat. di solidificazione				Temperature di trasformazione
	Cd	Pb	Sn	Bi	1a	2a	3a	4a	
314	26,250	43,750	11,250	18,750	183°	157°	100°	69°	96°
376	24,375	40,625	13,125	21,875	—	136	100	70	96
315	22,500	37,500	15,000	25,000	165	120	99	69	96
377	20,625	34.375	16,875	28,125	150	—	98	70	95
378	16,875	28 125	20,625	34,375	132	100	82	70	
316	15.000	25,000	22,500	37,500	120	100	71	70	98
379	13.125	21,875	24,375	40,625	—	100	—	70	
317	11,250	18,750	26,250	43,750	104	87	—	68	
380	9,375	15.625	28,125	46.875	105	—	75	70	
318	7,500	12,500	30,000	50,000	110	88	—	70	
381	5,625	9,375	31,875	53,125	110	100	78	70	
319	3,750	6,250	33,750	56,250	115	—	78	70	
320	37,500	22,500	15.000	25,000	194	100	87	70	
382	34,375	20,625	16,875	28,125	184	100	75	69	
383	28,125	16,875	20,625	34,375	153	102	–	67	
321	25,000	15,000	22,500	37,500	140	102	–	69	
384	21,875	13.125	24,375	40,625	125	103	—	70	
322	18,750	11,250	26,250	43,750	109	102	76	70	
385	15.625	9,375	28.125	46,875	103	—	80	70	
323	12,500	7,500	30.000	50,000	108	102	88	—	
386	9,375	5,625	31,875	53,125	112	96	90	70	79
324	6,250	3,750	33,750	56,250	114	—	87	70	78

Con questi dati abbiamo costruito i diagrammi delle diverse sezioni riprodotti nelle figure.

Per la rappresentazione del sistema quaternario ci siamo serviti di un tetraedro regolare avente uno spigolo di venti centimetri di lunghezza.

Facciamo qui notare che se questa rappresentazione è senza dubbio molto opportuna perchè pone ogni componente nelle medesime condizioni rispetto agli altri, la rappresentazione del tetraedro regolare nel piano da noi fatta a mezzo della proiezione di Monge, risulta alquanto penosa, sia dal lato del disegno, sia dal lato della individualizzazione dei punti che rappresentino miscugli di data composizione.

Molto opportuna sembra perciò la riserva da noi fatta in precedenza a questo proposito, e la pratica futura dirà probabilmente che meglio conviene adottare un tetraedro trirettangolo [1] quando ci si voglia servire della proiezione di Monge per la rappresentazione, nel piano, del tetraedro stesso.

Noi però non abbiamo voluto adoperare il tetraedro trirettangolo fin da ora, anche perchè i sistemi ternari studiati erano stati rappresentati a mezzo di triangoli equilateri.

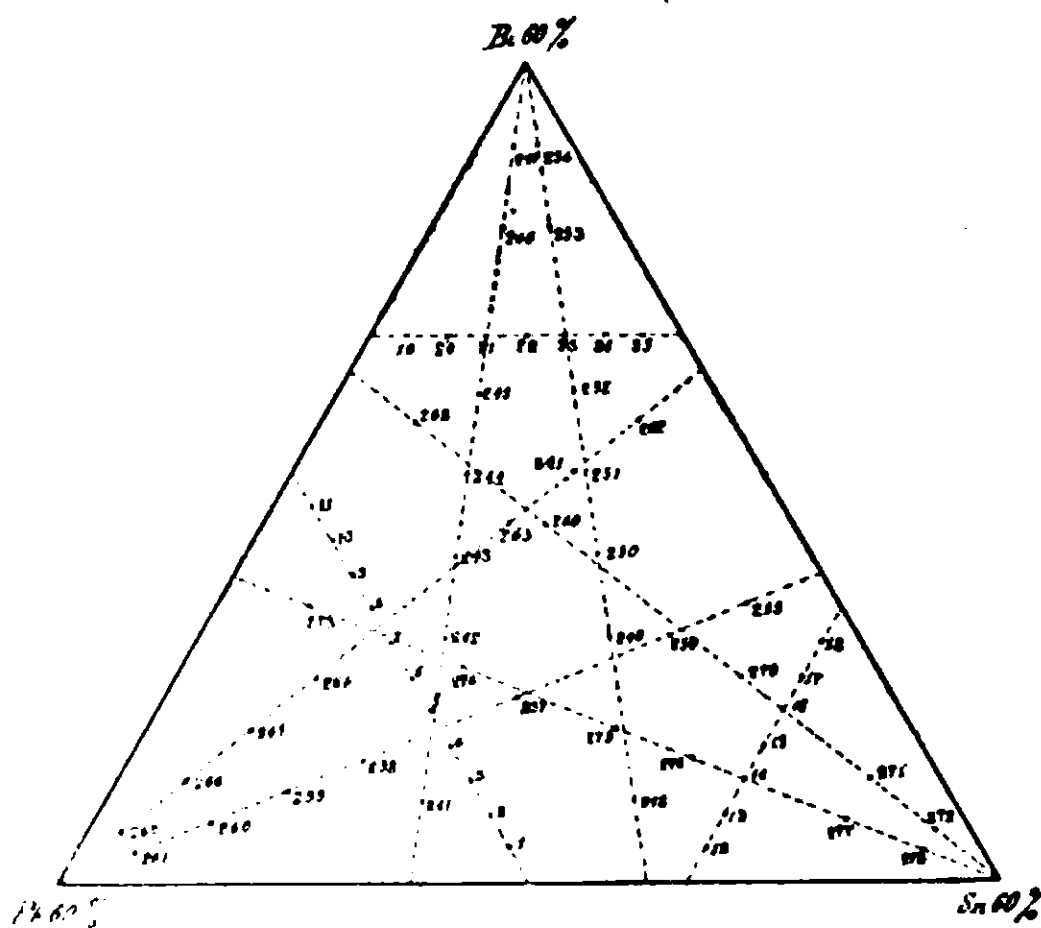



FIG. 8.

I quattro triangoli sezioni paralleli alle facoie sono rappresentati nelle fig. 8, 9, 10, 11. Le rette tracciate in questi triangoli sono le sezioni rette da noi studiate; i punti sono i miscugli dei quali è stata determinata la curva di raffreddamento.

[1] Vedi Jänecke — Zeit. Anorg. Ch. *73*, 200 (1912).

I numeri riportati accanto ai punti sono i numeri d'ordine contenuti nelle tabelle.

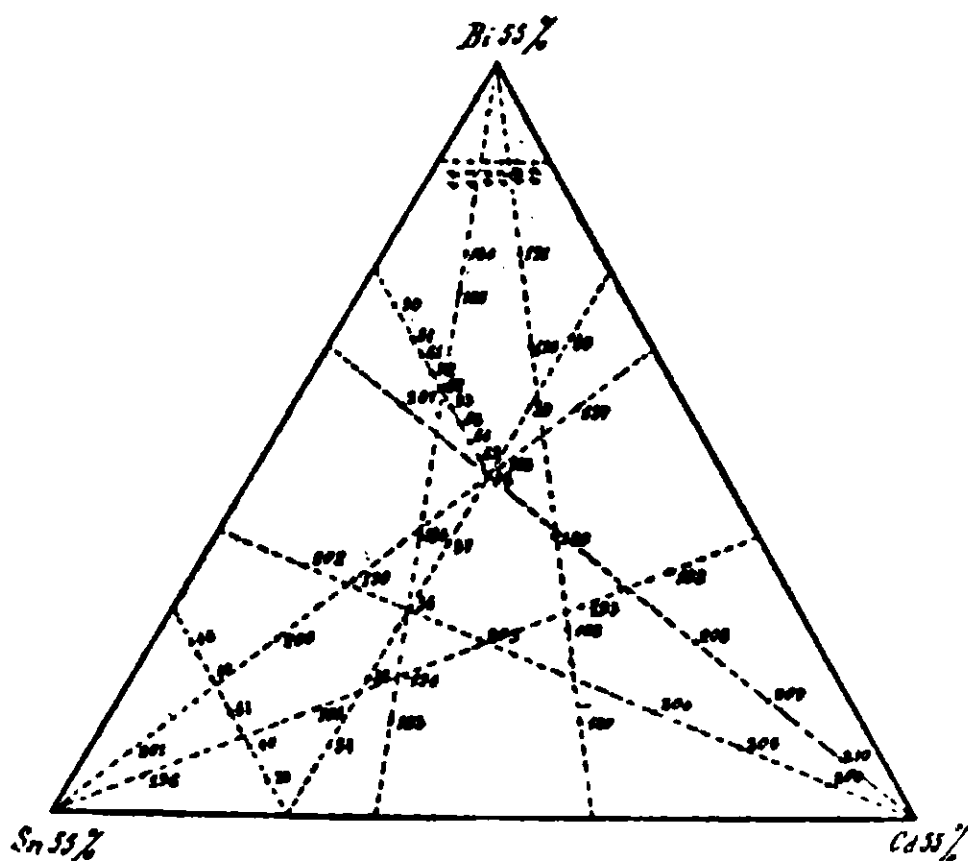
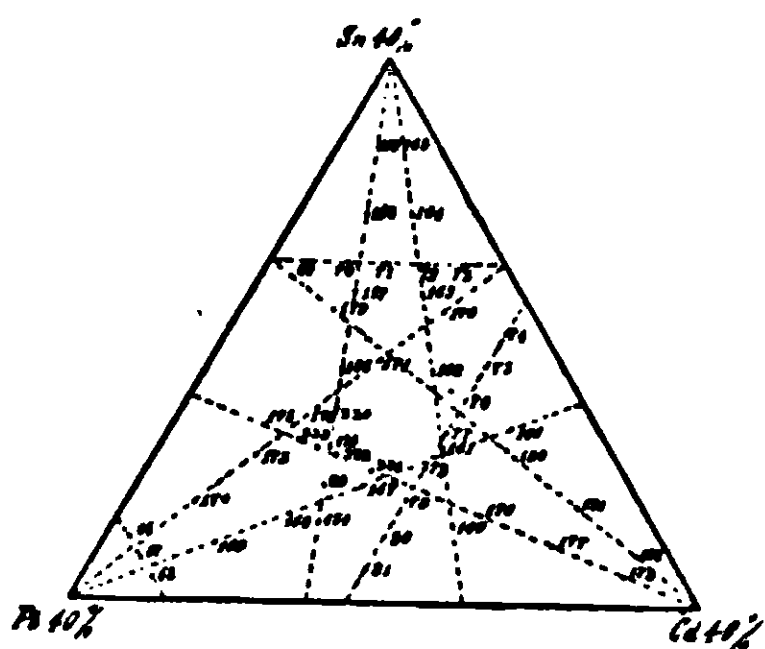



Fig. 9.

La figura 8 rappresenta la sezione fatta con piano parallelo alla faccia opposta al vertice rappresentante il Cd, ed i miscugli compresivi contengono 40 °/₀ di Cd.

La fig. 9 rappresenta la sezione fatta con piano parallelo alla faccia opposta al vertice rappresentante il Pb, ed i miscugli compresivi contengono 45 °/₀ di Pb.

Fio. 10.

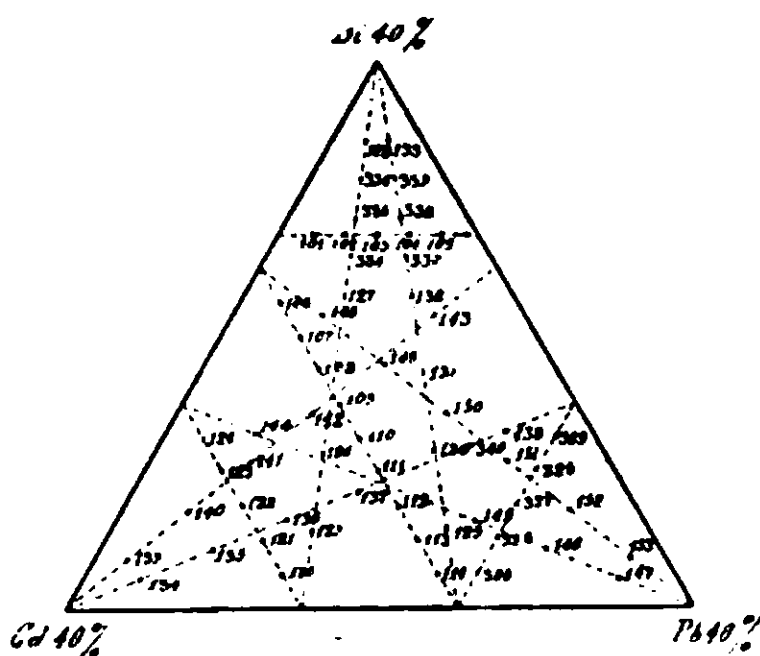



Fig. 11.

La fig. 10 rappresenta la sezione parallela alla faccia opposta al vertice rappresentante il Bi, ed i miscugli ivi compresi contengono 60 °/₀ di Bi.

La fig. 11 infine rappresenta la sezione parallela alla faccia opposta allo Sn, ed i miscugli che vi sono compresi contengono 60 °/₀ di Sn.

Le fig. 12 e 13 rappresentano entrambe la sezione con i miscugli al 40 °/₀ di Cd. In corrispondenza dei punti rappresentanti

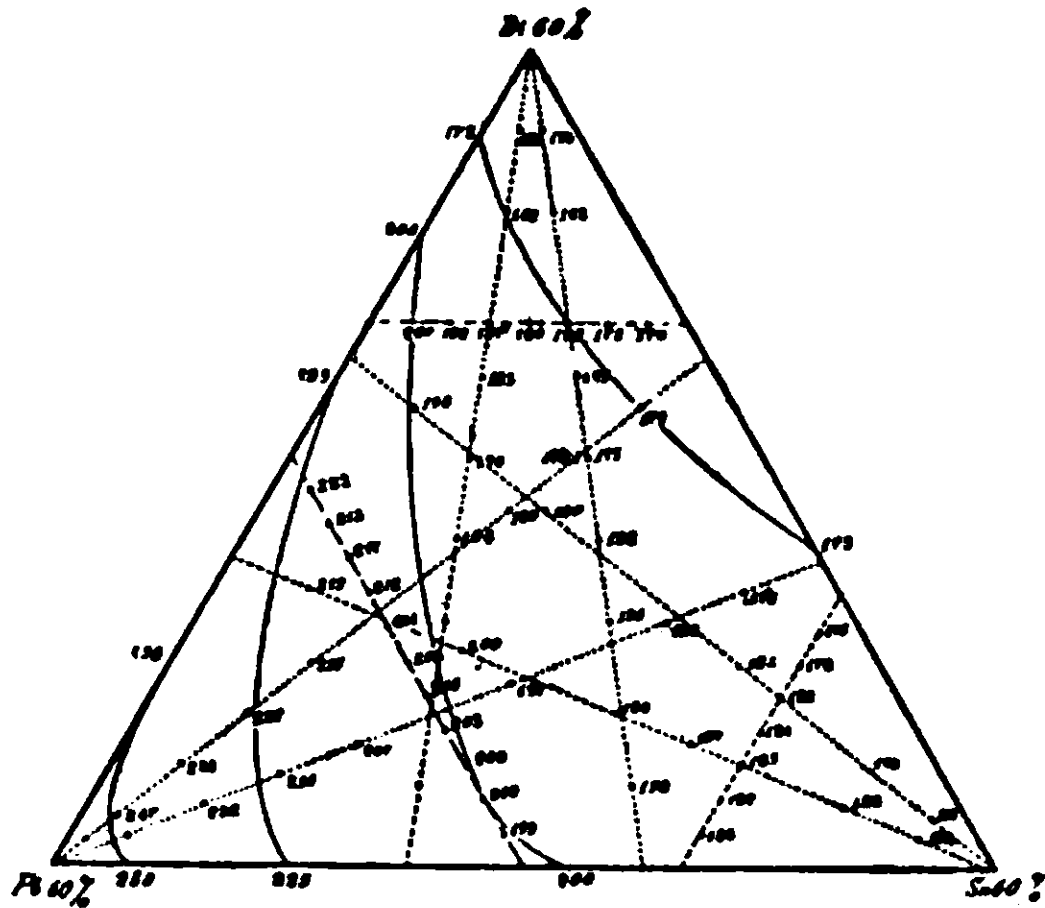



Fig. 12.

i miscugli studiati sono riportate rispettivamente le temperature a cui s'inizia la separazione primaria e la secondaria. La fig. 12,

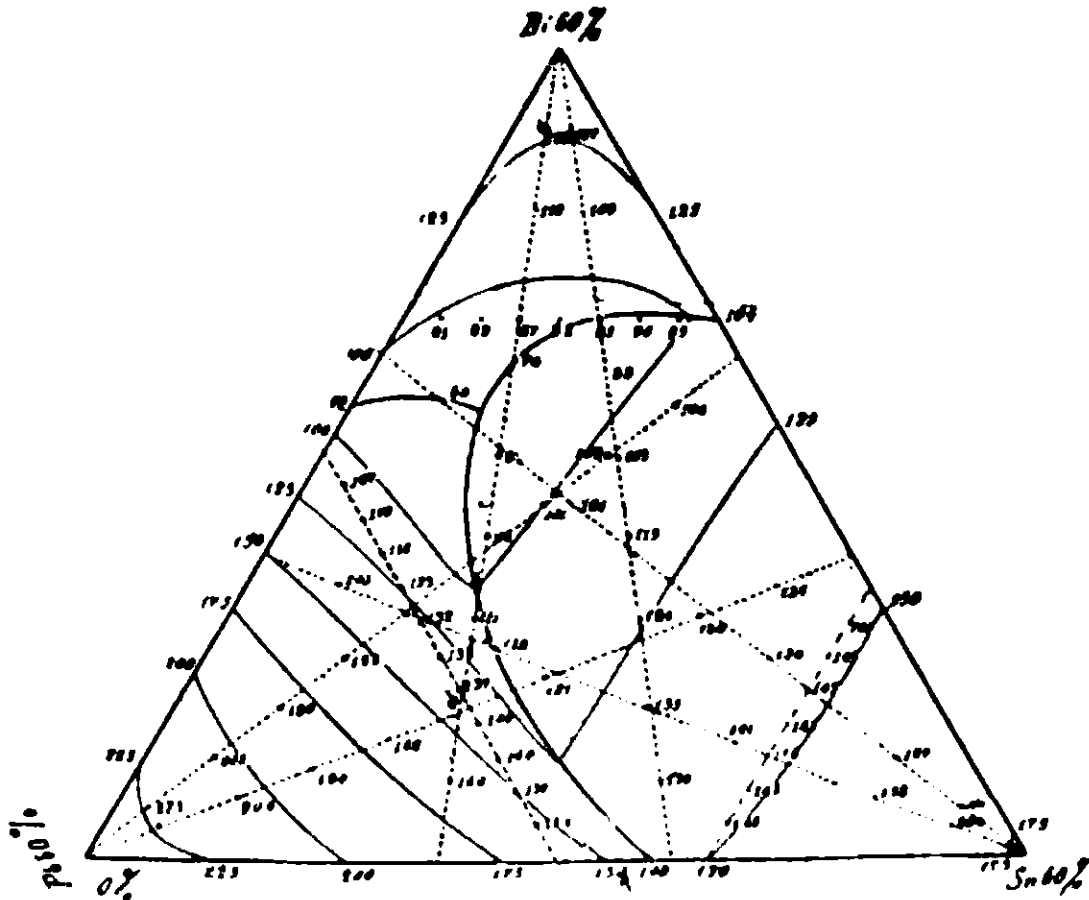



Fig. 13.

perciò, dà la forma delle isoterme di separazione primaria, e la 13 quella delle isoterme di separazione secondaria.

In generale abbiamo disegnato le isoterme sempre di 25° in 25° a partire da 100° in su. La isoterma di separazione secondaria a 75° non l'abbiamo disegnata per non complicare le figure.

Le isoterme sono segnate sempre con linea a tratto

fino continuo, e le linee su cui si trovano i miscugli che iniziano direttamente la separazione terziaria dopo la primaria, sono segnate con linea a tratto grosso continuo.

Nelle fig. 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22. sono riportati i dia-

Fig. 14

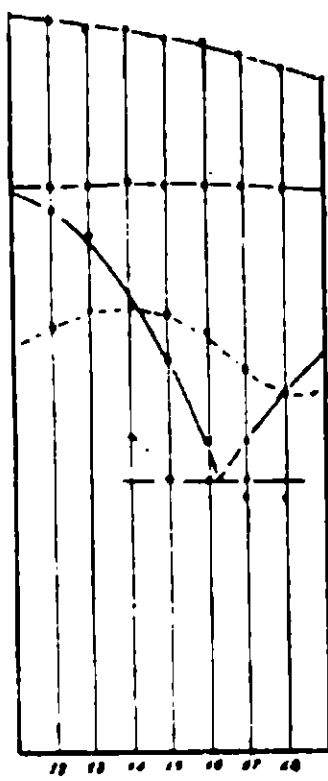



Fig. 15

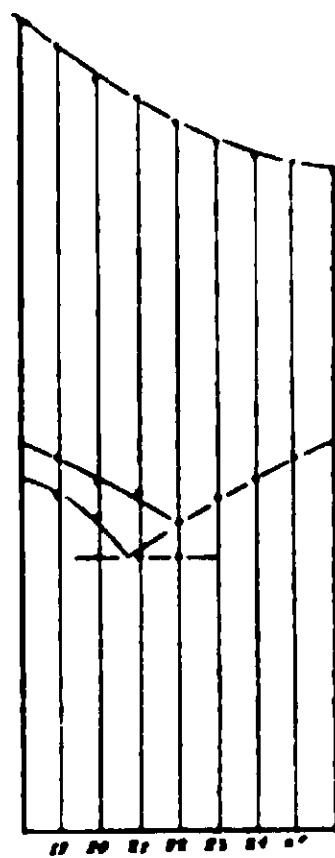



Fig. 16

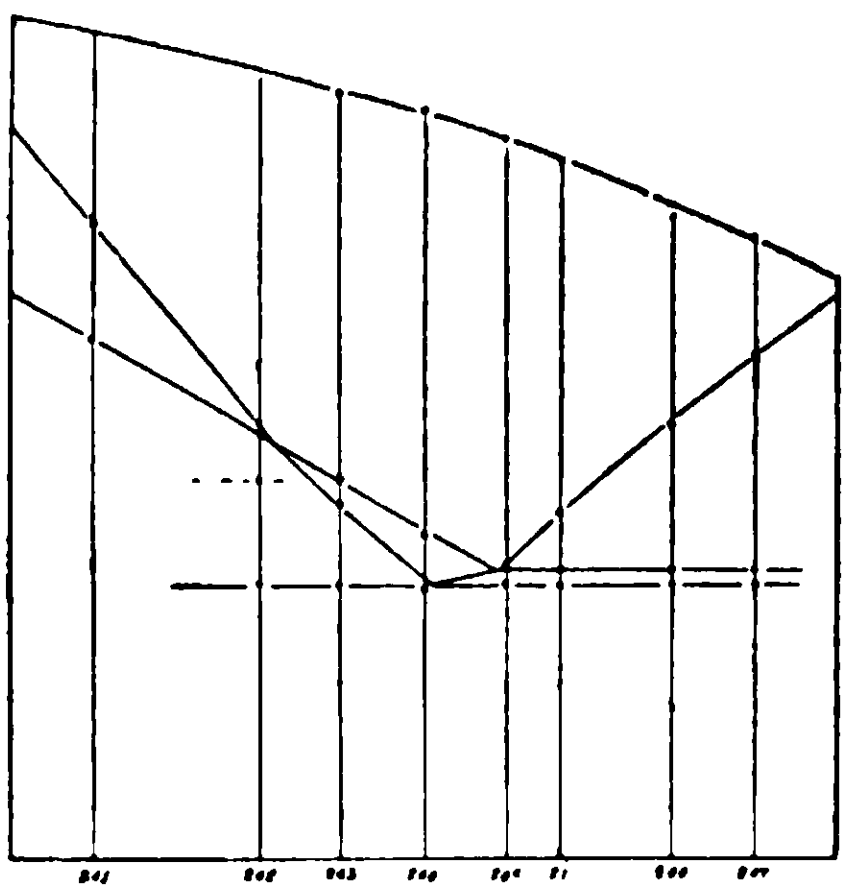



Fig. 17

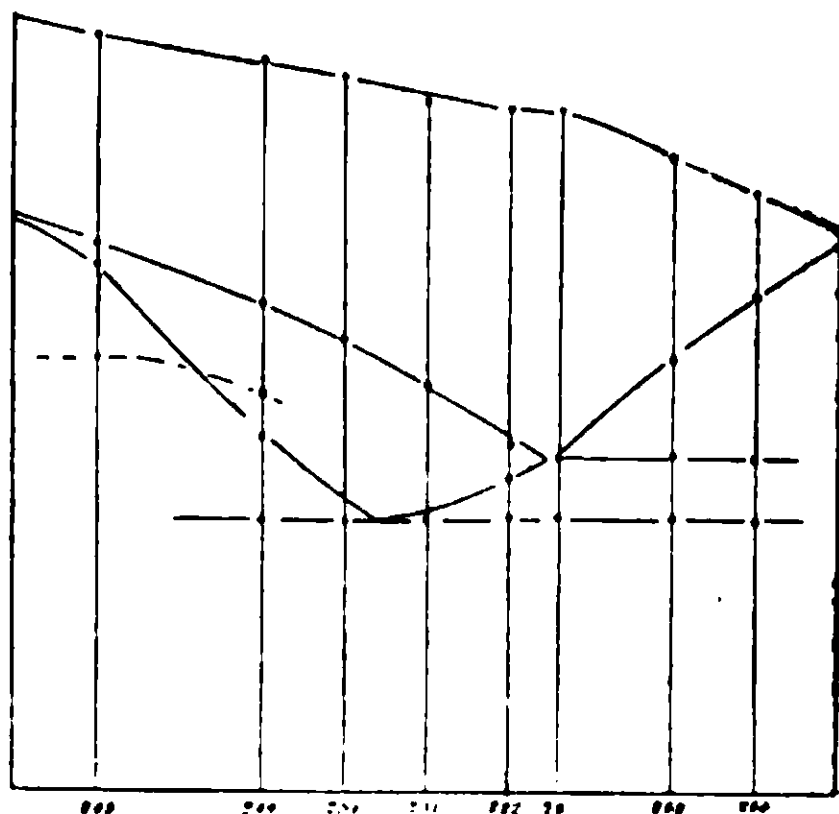



Fig. 18

grammi temperature-concentrazioni delle sezioni rette indioatein fig. 8.

Abbiamo in tutti i disegni adottata la scala per le temperature 1 cm. = 20°.

Le fig. 14, 15, 16, rappresentano i diagrammi delle sezioni fatte con rette parallele ai lati del triangolo della fig. 8. Come si vede, questi diagrammi, astrazione fatta dalla linea di separazione

primaria che si presenta più alta di tutte le altre ed affatto indipendente da esse. sono di tipo perfettamente identico a quelle analoghe di un sistema ternario.

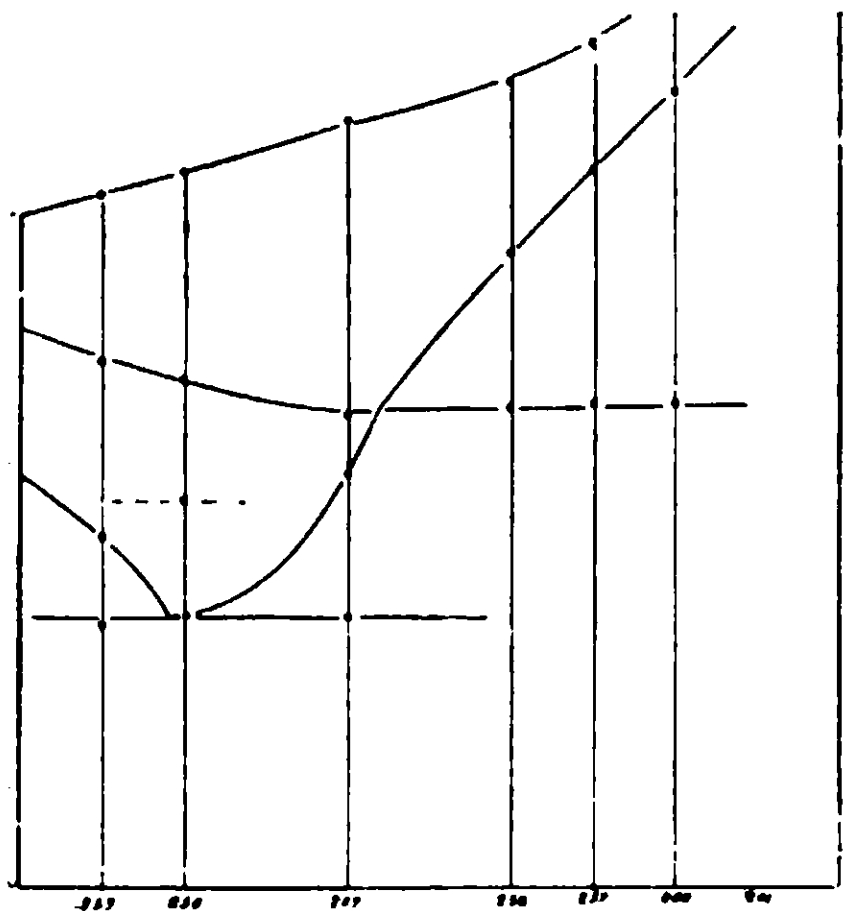



Fig. 19

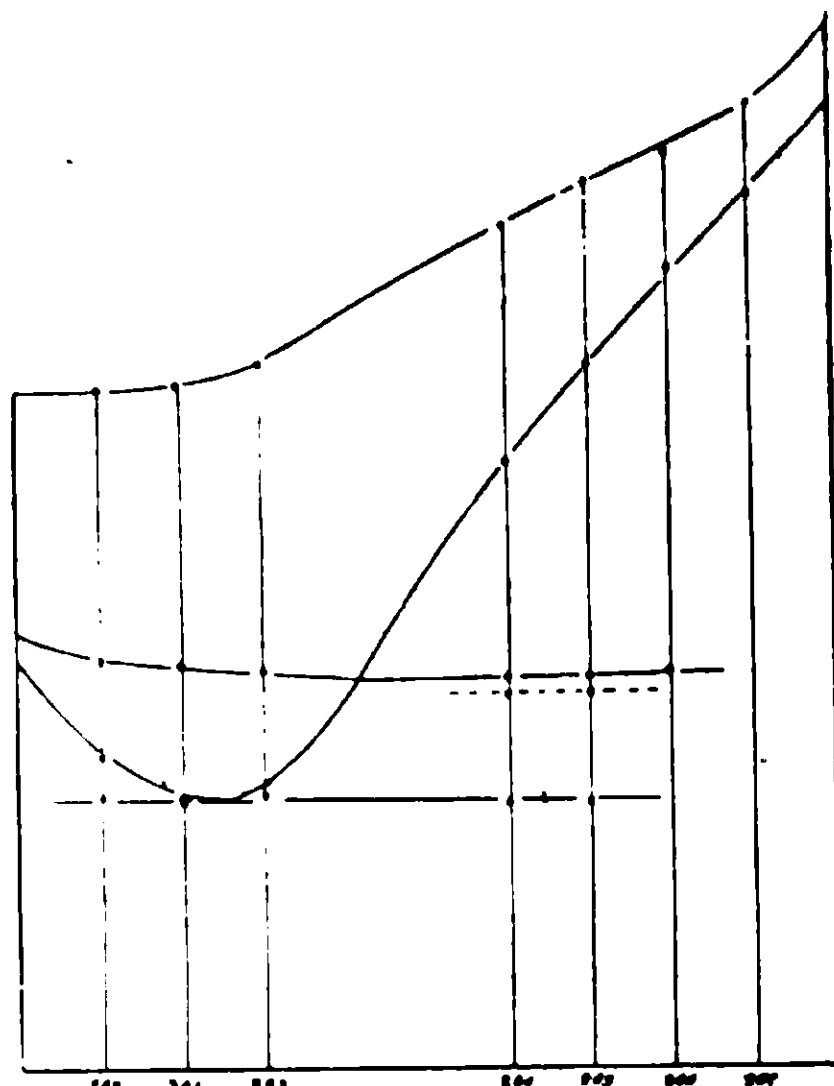



Fig. 20

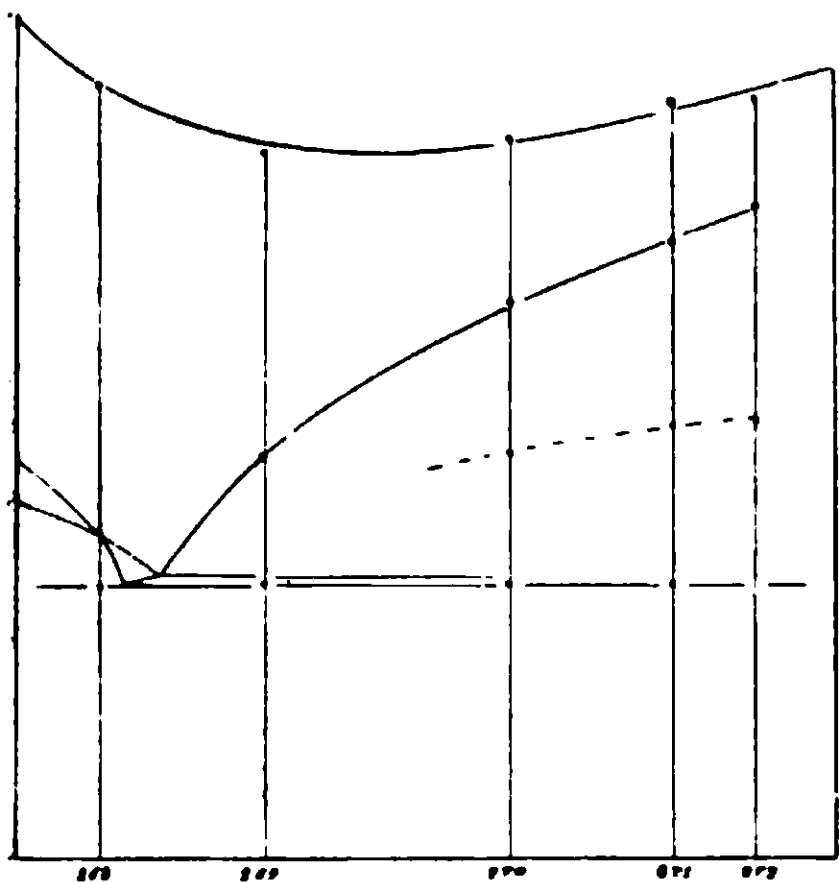



Fig. 21

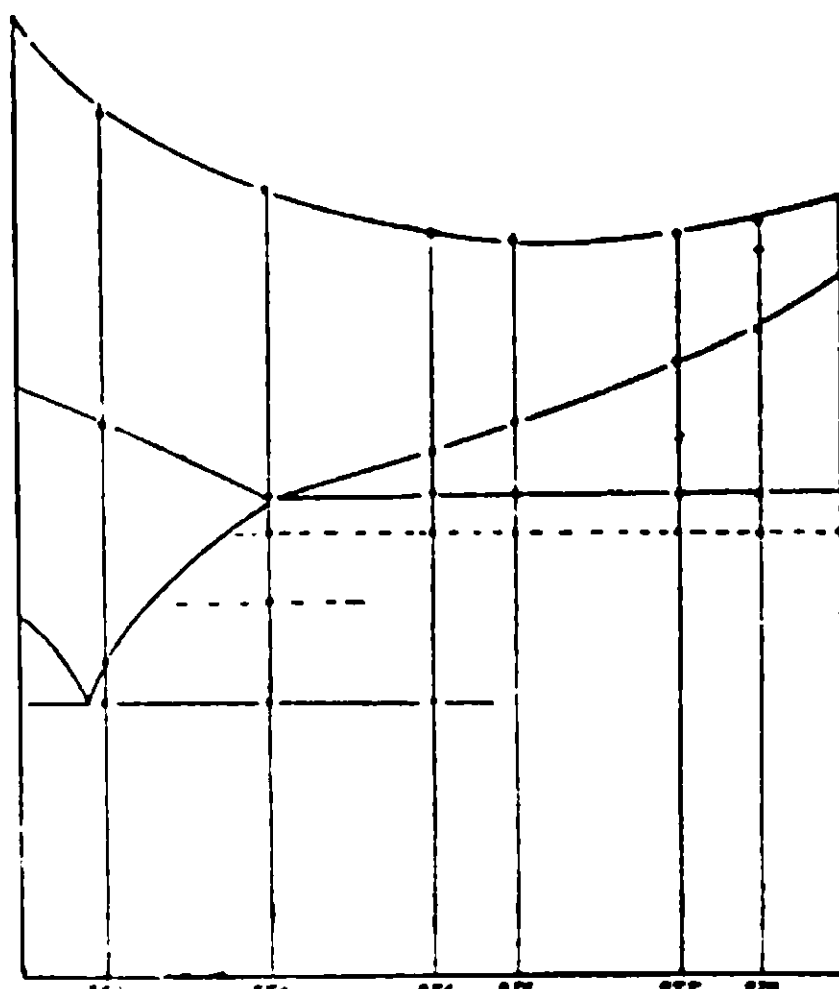



Fig. 22

Sempre escludendo la curva di separazione primaria, sono pure analoghi a quelli di un sistema ternario i diagrammi riportati nelle fig. 17, 18, 19, 20. 21, 22. In tutti questi diagrammi le linee a tratti congiungono le temperature di trasformazione.

Non ci tratteniamo a descrivere oltre la fig. 13, bastandoci dire che essa è stata disegnata con le norme fissate da Sahmen e Vegesack [1] per i sistemi ternari, come ci è stato consentito dalle considerazioni da noi svolte in precedenza e dal riscontro dei dati sperimentali con quelle considerazioni.

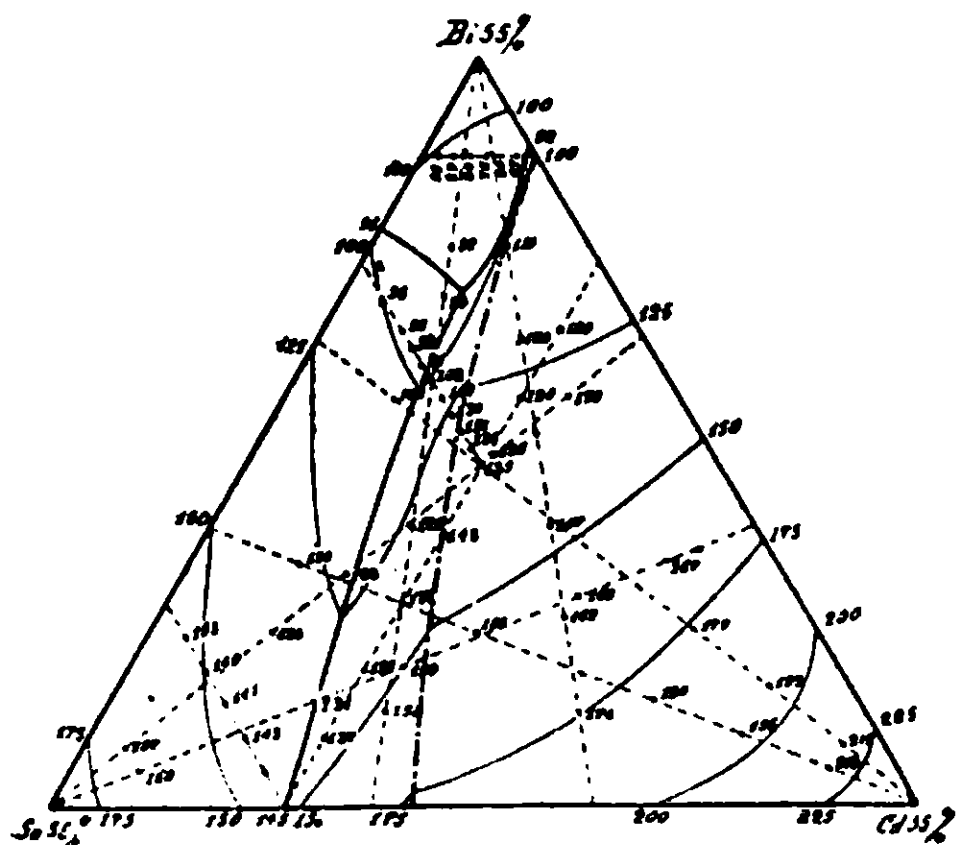



FIG. 23.

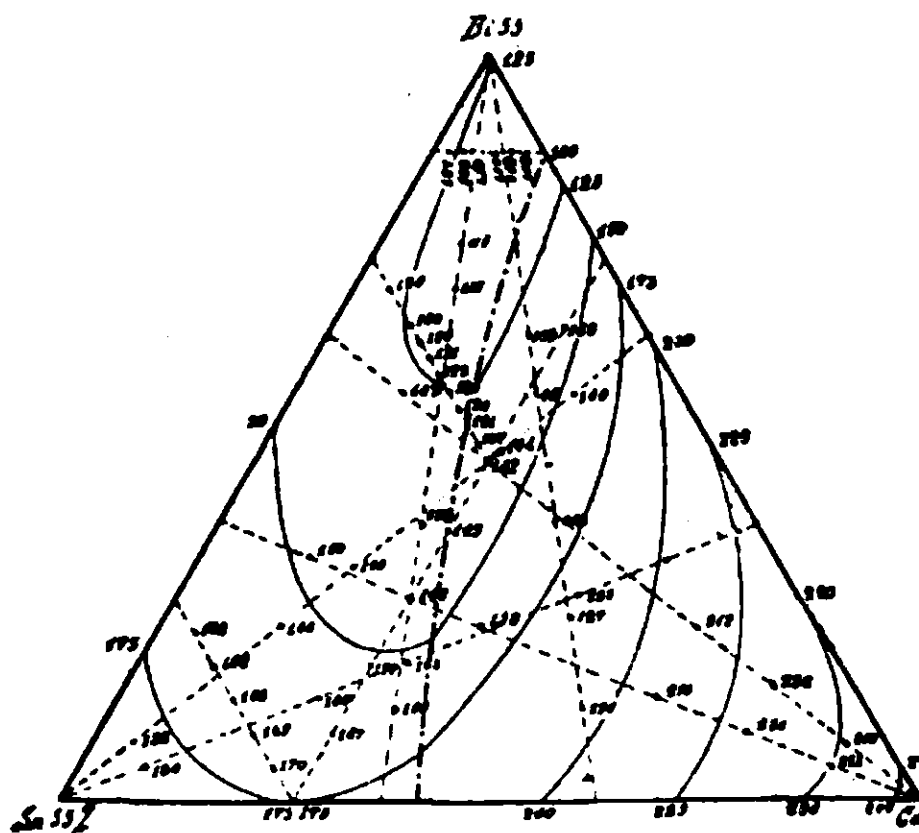



FIG. 24.

Le fig. 23, 24 rappresentano entrambe la sezione con i miscugli al 45 % di Pb, e, come prima, a lato ad ogni punto rappresentante la composizione dei miscugli studiati sono state riportate rispettivamente le temperature a cui s'inizia la separazione primaria e la secondaria.

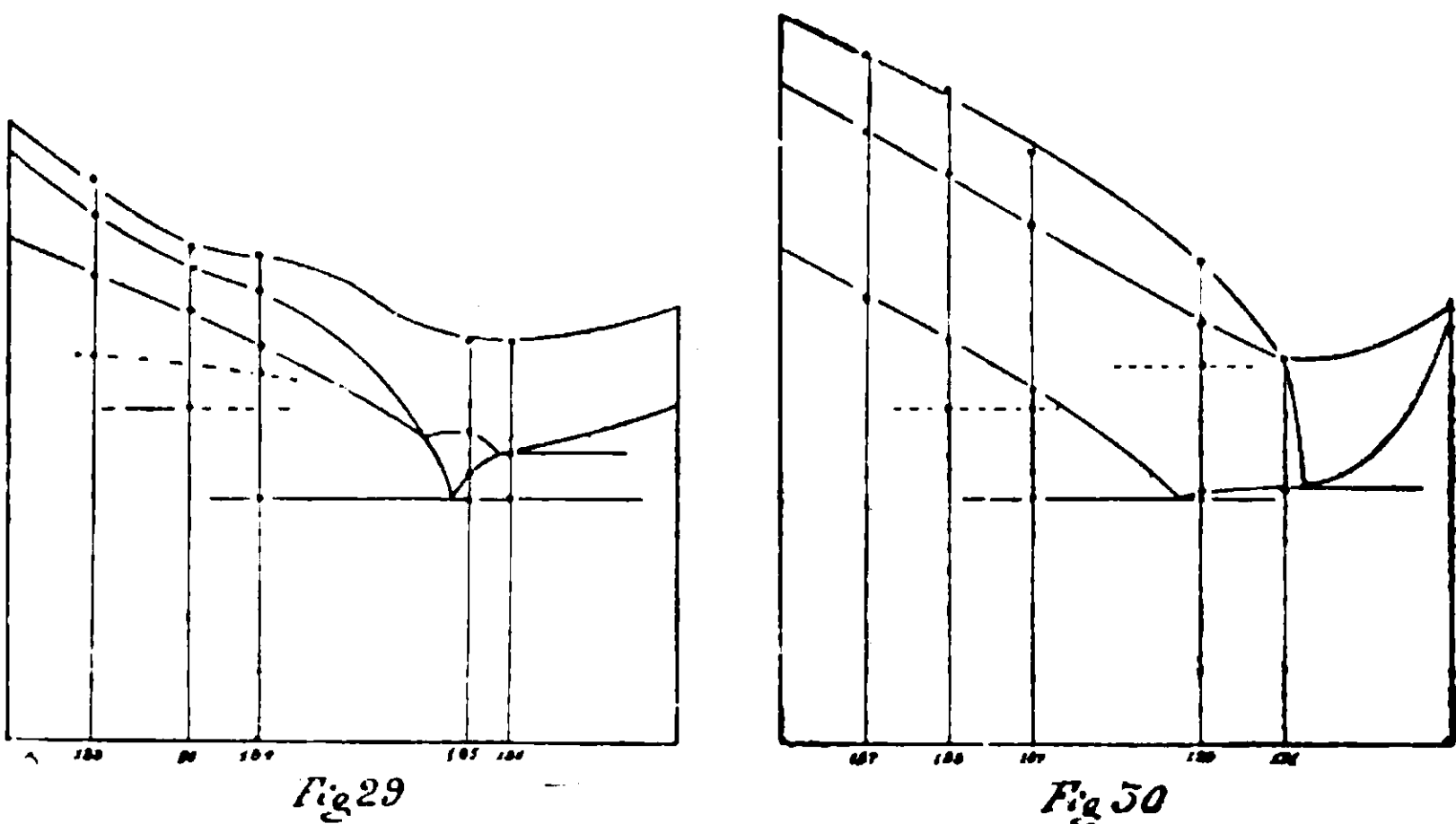
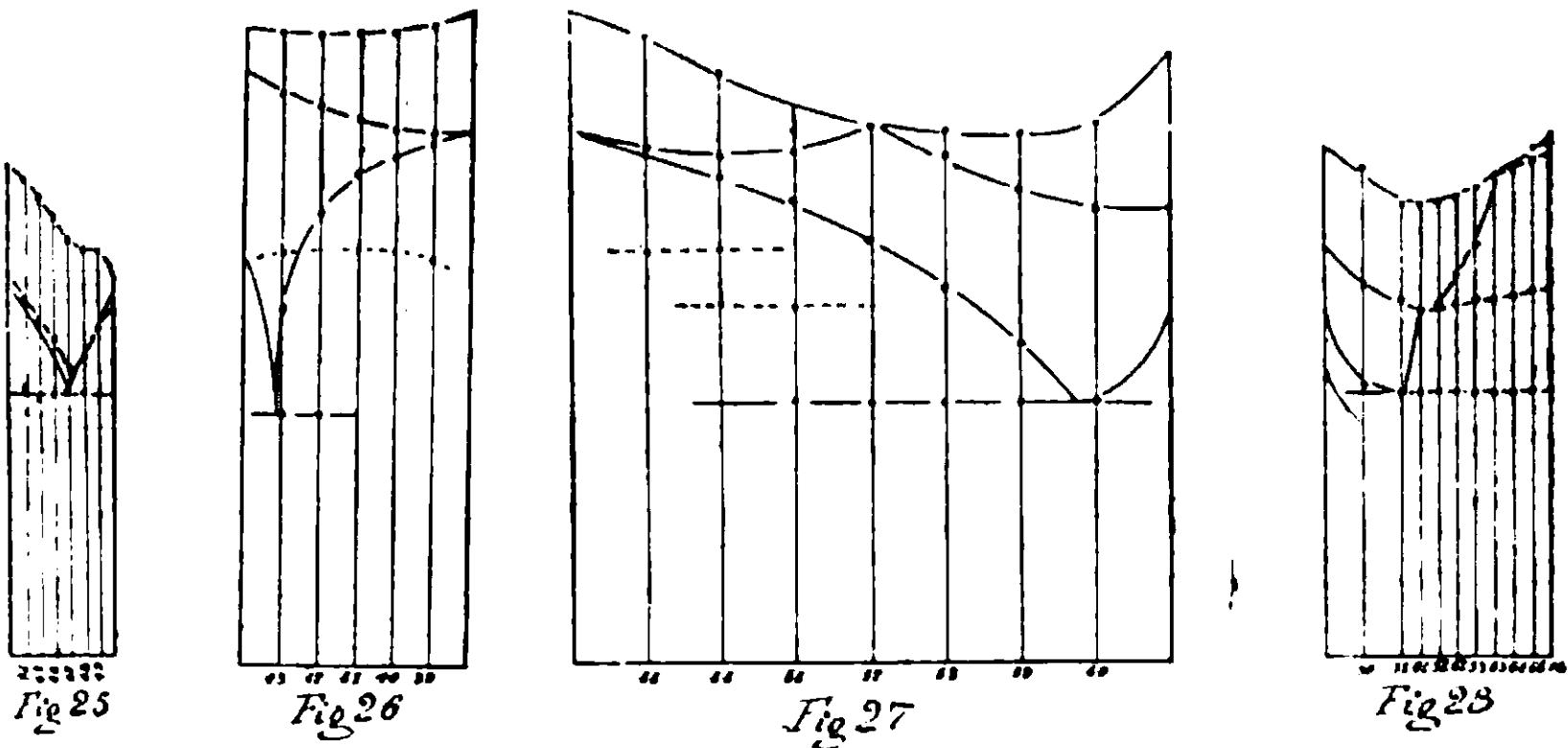
Qui però, come era da prevedersi, sorge una complicazione nelle isoterme, inquantochè i miscugli della linea segnata nelle due figure a tratto e punto presentano l'inizio delle separazioni primaria e secondaria alla stessa temperatura, e le isoterme nell'attraversare questa linea variano di direzione. Noi però sappiamo che il piano sezione è stato tirato in modo che esso taglia le curve univarianti di separazione contemporanea di Pb e Sn nei sistemi ternari che costituiscono le faccie del tetraedro, e quindi esso deve tagliare la superficie di separazione secondaria di questi due metalli. La linea segnata a tratto e punto è perciò la linea d'intersezione del piano sezione con la superficie suddetta.

Si comprende quindi facilmente come sia le isoterme di sepa-

(1) Zeit. Phys. Ch. *59*, 257 (1907).

razione primaria, sia quelle di separazione secondaria debbano all'incontro di questa linea variare di direzione. Nella parte della fig. 23 compresa fra detta linea e il vertice Cd i miscugli contenutivi presentano separazione primaria di Cd, mentre i miscugli della restante area del triangolo danno separazione primaria di Pb; e nel campo della fig. 24 corrispondente al primo campo della fig. 23

Fig. 25 Fig. 26 Fig. 27 Fig. 28

Fig. 29 Fig. 30

i miscugli compresivi si portano sulla superficie di separazione secondaria di Pb-Cd seguendo rette uscenti dal vertice Cd del tetraedro, mentre i miscugli contenuti fra la linea in parola e la linea che comprende i miscugli che iniziano la separazione terziaria subito dopo la primaria, giungono sulla stessa superficie di separazione Pb–Cd seguendo rette uscenti dal vertice Pb del tetraedro.

Nelle fig. 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, sono riportati i diagrammi concentrazioni-temperature delle sezioni rette segnate in fig. 9. All'infuori della singolarità che in alcuni di

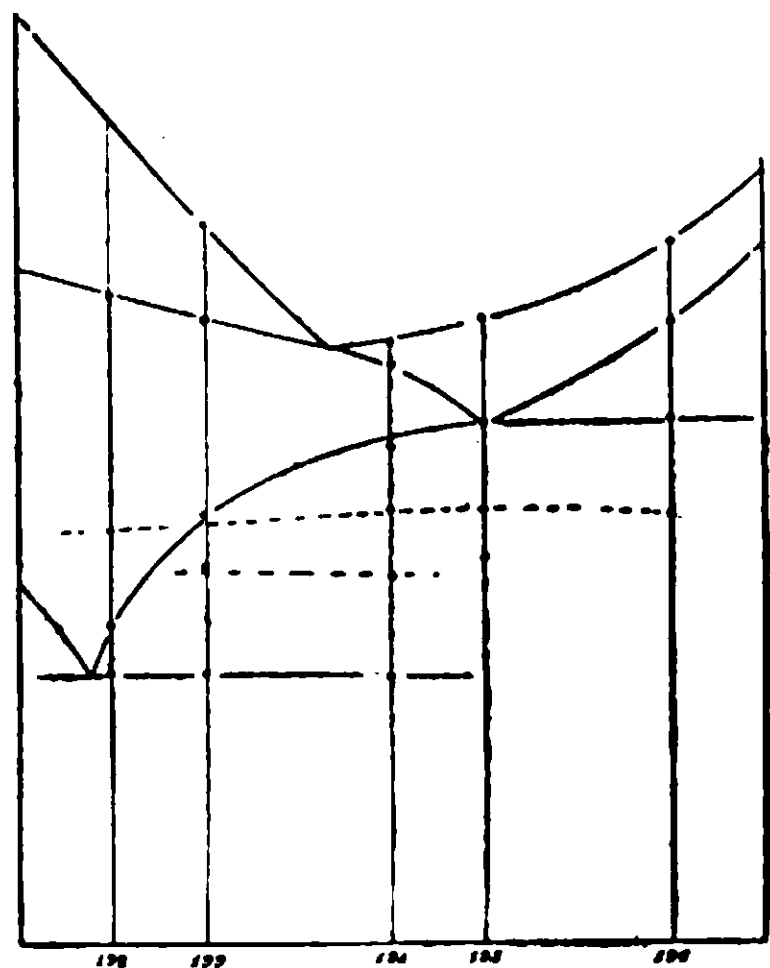



Fig. 31

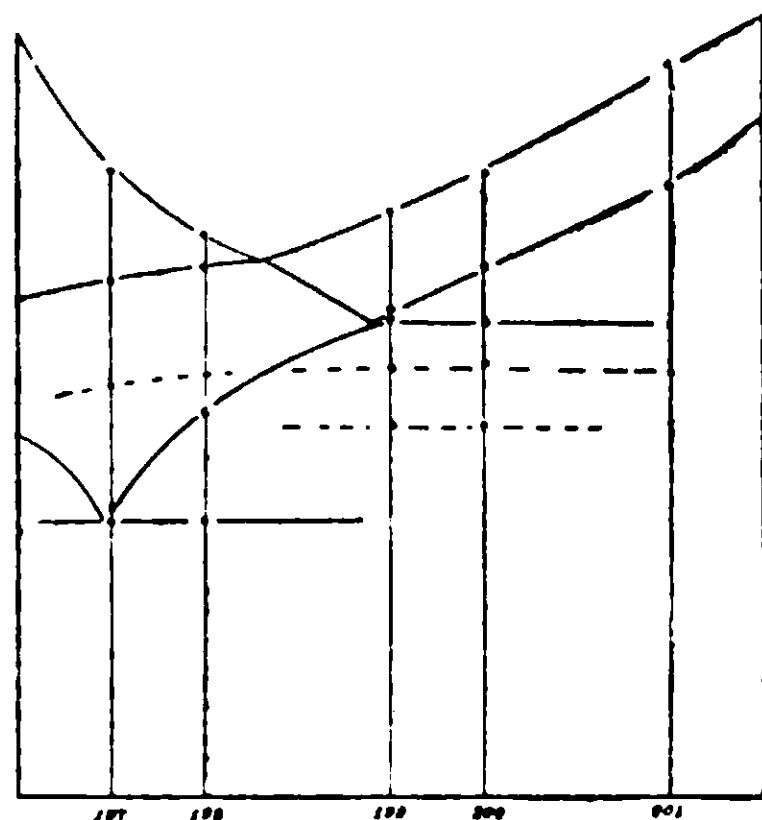



Fig. 32

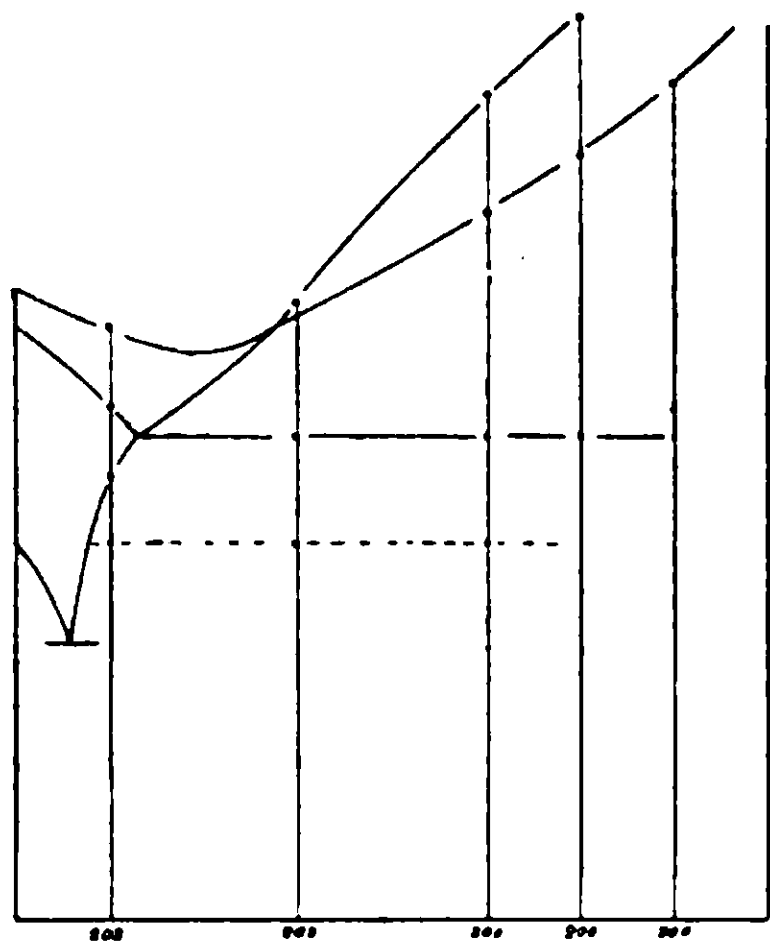



Fig. 33

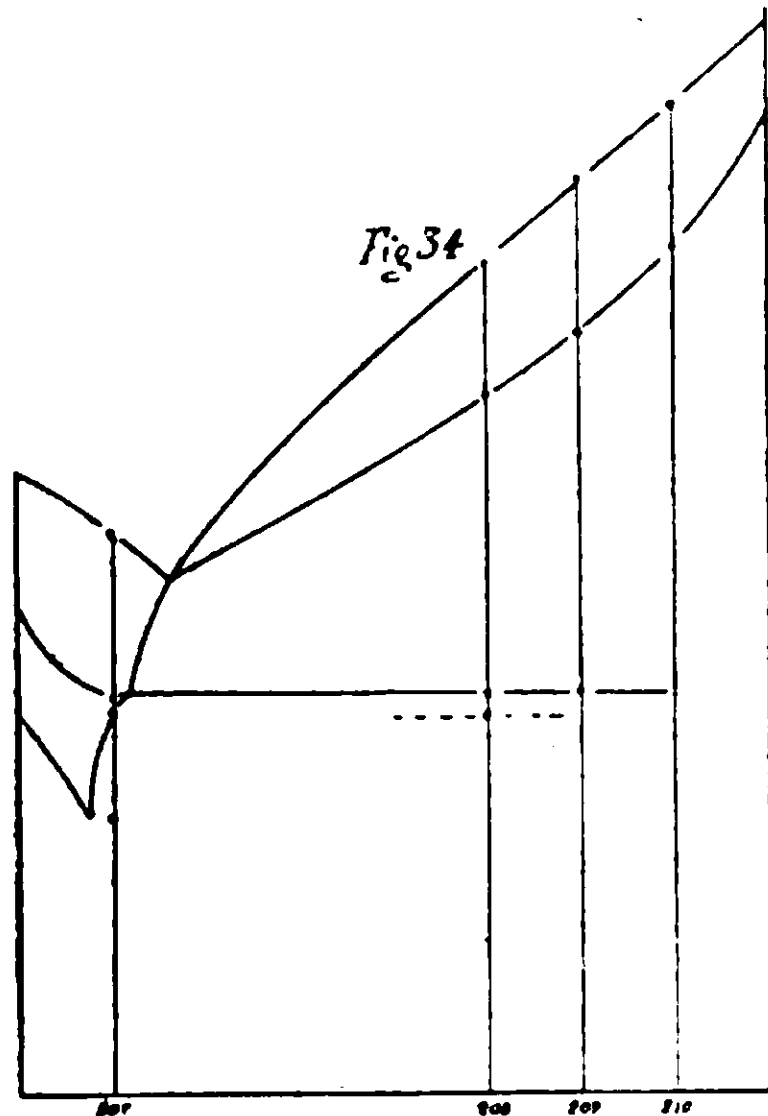



Fig. 34

essi la linea di separazione primaria tocca quella di separazione secondaria nei punti in cui le sezioni rette tagliano la superficie di separazione secondaria, essi si presentano perfettamente ana-

loghi ai corrispondenti dianzi descritti, ragione per cui ci dispensiamo dal parlarne oltre.

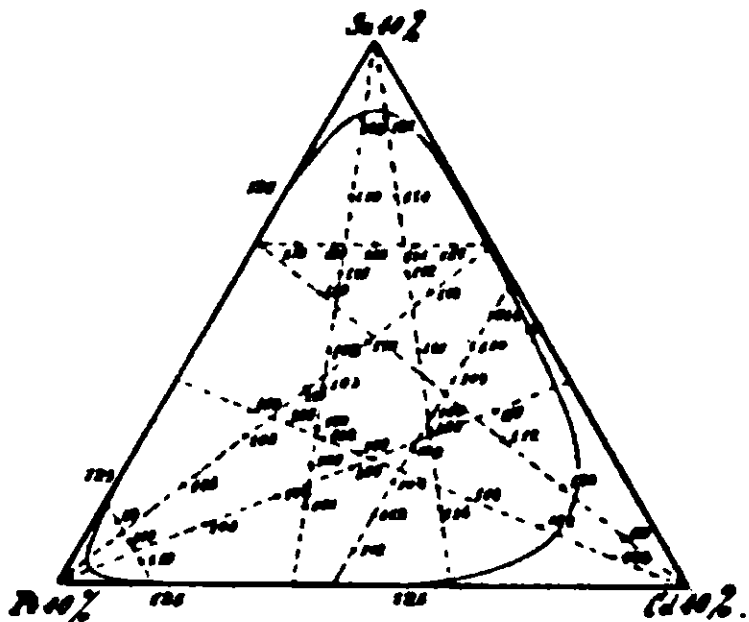



Fig. 35

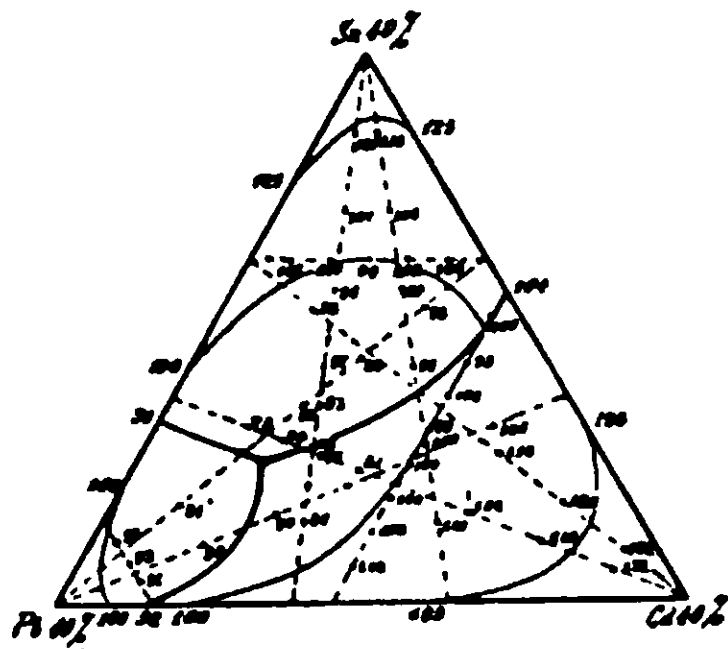



Fig. 36

Le fig. 35 e 36 rappresentano entrambe la sezione con i miscugli al 60 °/₀ di Bi.

Fig. 37

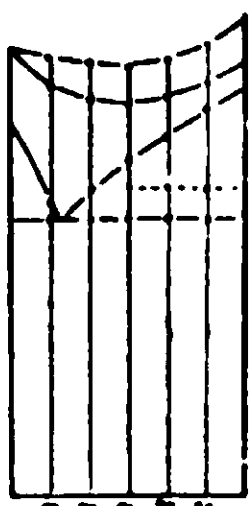



Fig. 38

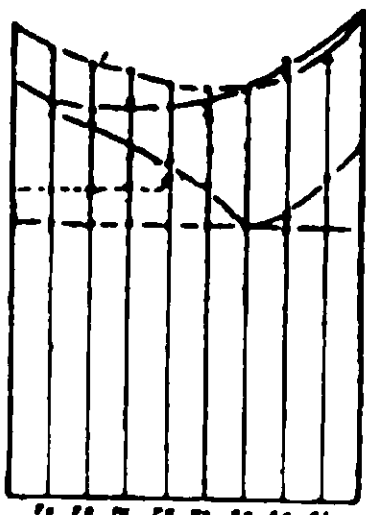



Fig. 39

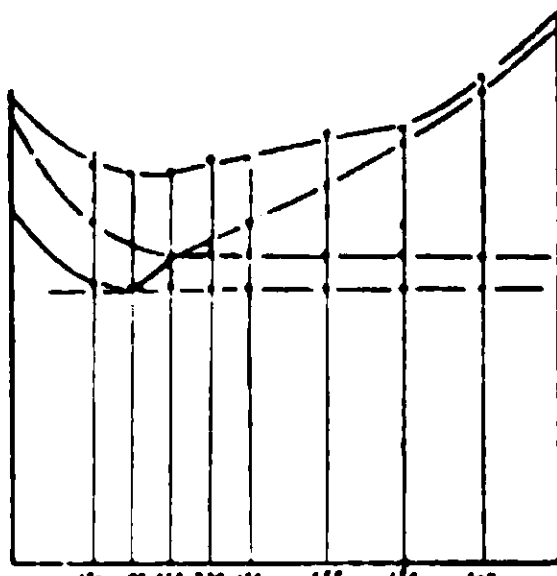



Fig. 40

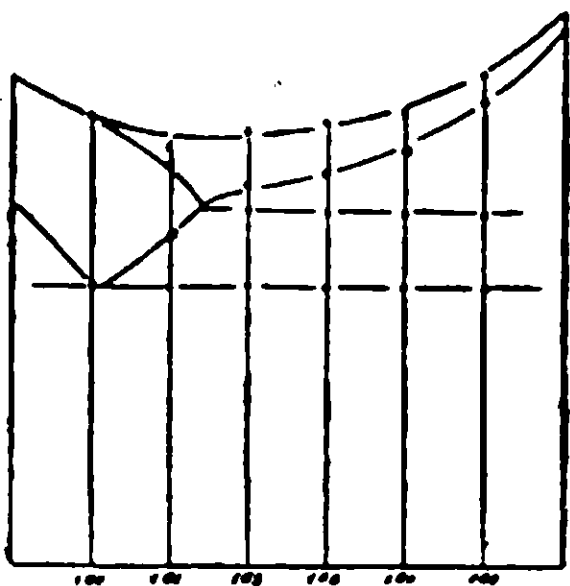



Fig. 41

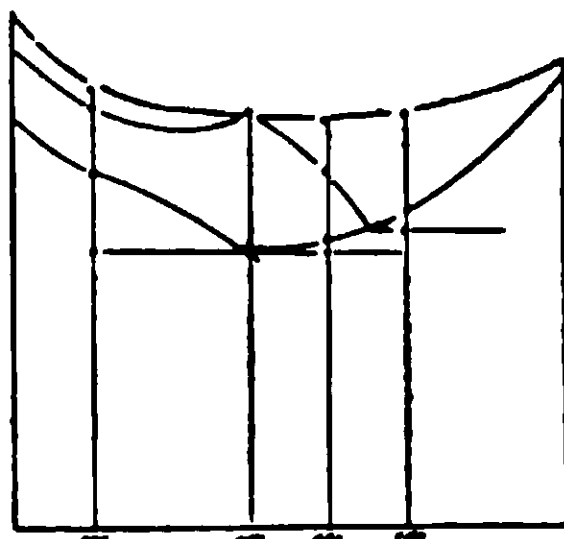



Fig. 42

Anche qui a lato di ogni punto sono state indicate rispettivamente le temperature di inizio delle separazioni primaria e secondaria, e sono state al solito modo tracciate le isoterme.

Questi diagrammi, come pure quelli delle fig. 37, 38, 39, 40.

41, 42, 43. 44, 45, che rappresentano i diagrammi concentrazioni-temperature delle sezioni rette della fig. 10, si presentano perfettamente analoghi a quelli rappresentati nelle fig. da 12 a 22.

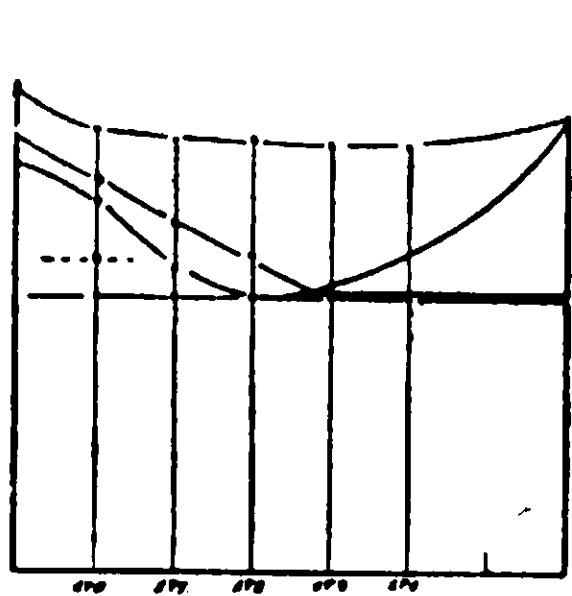



Fig. 43

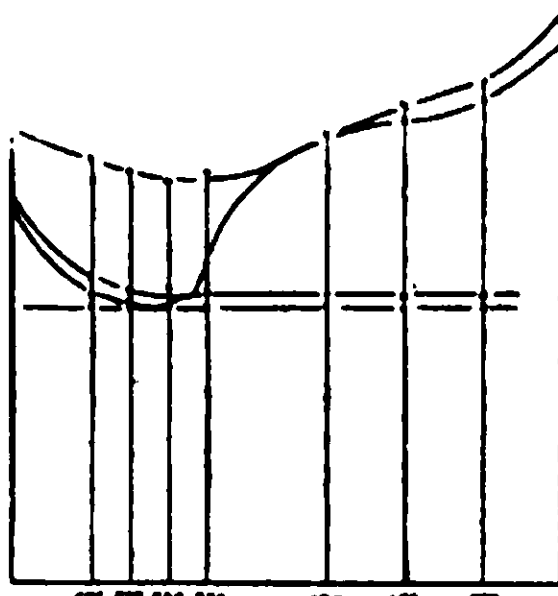



Fig. 44

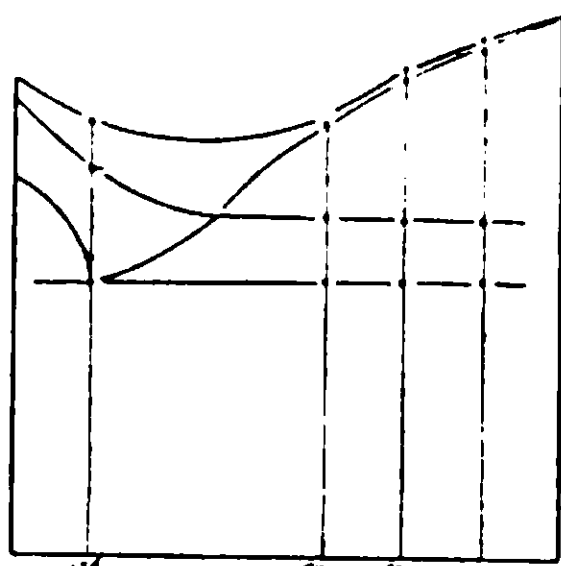



Fig. 45

Le fig. 46 e 47 rappresentano entrambe la sezione con i miscugli al 60 °/₀ di Sn; come al solito, accanto ad ogni punto rap-

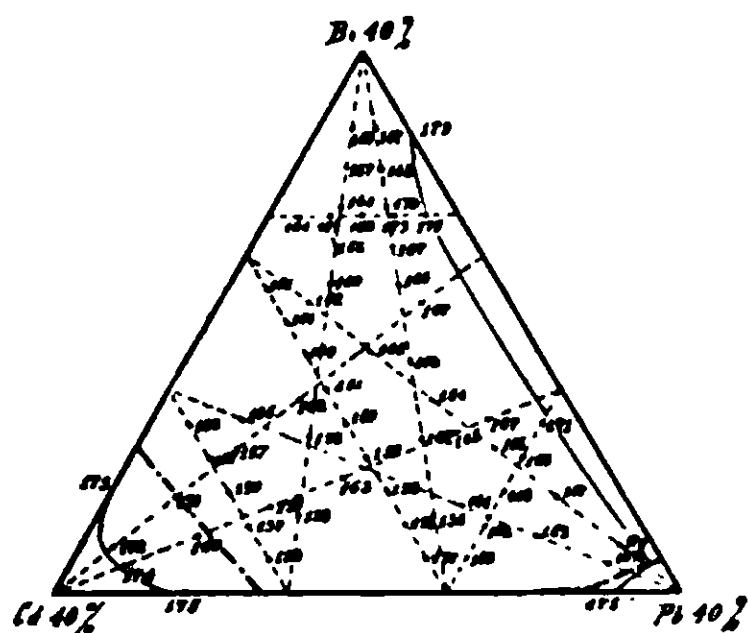



FIG. 46

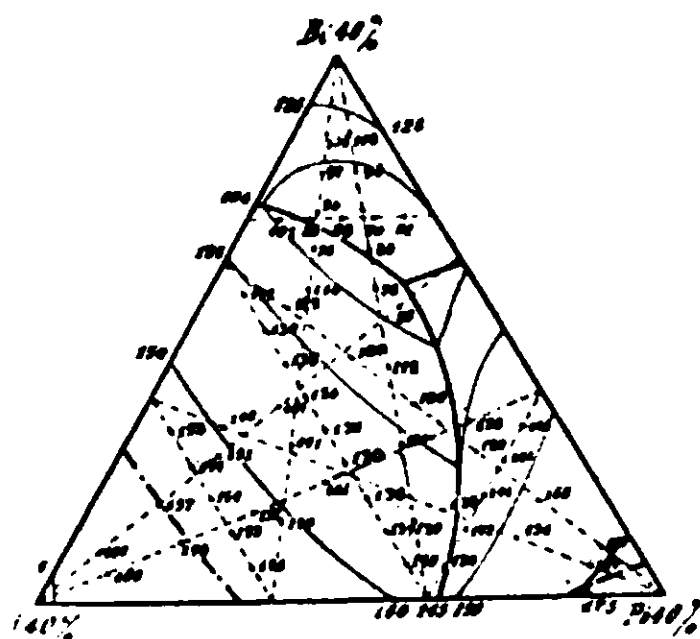



FIG. 47

presentante le leghe studiate, sono state riportate rispettivamente le temperature d'inizio delle separazioni primaria e secondaria.

Con questi dati sono state disegnate le isoterme di separazione primaria e secondaria.

Il piano sezione in questo caso taglia due superficie di separazione secondaria le cui intersezioni col piano stesso sono state indicate nelle figure con linee grosse a tratto e punto: nei campi limitati da queste linee e dai lati del triangolo si ha separazione non di Sn, ma di Cd verso il vertice Cd, e di Pb verso il vertice Pb.

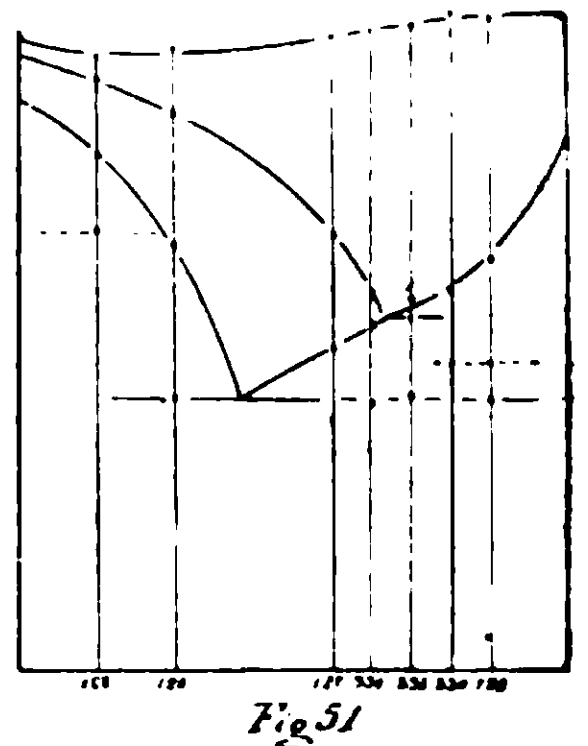
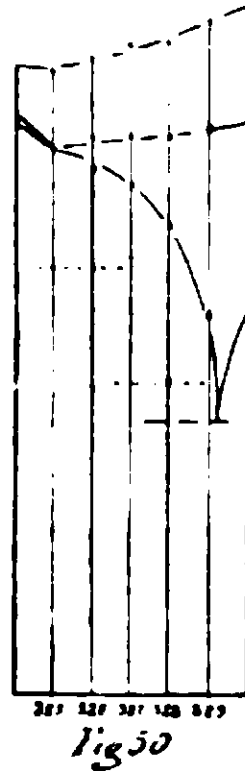
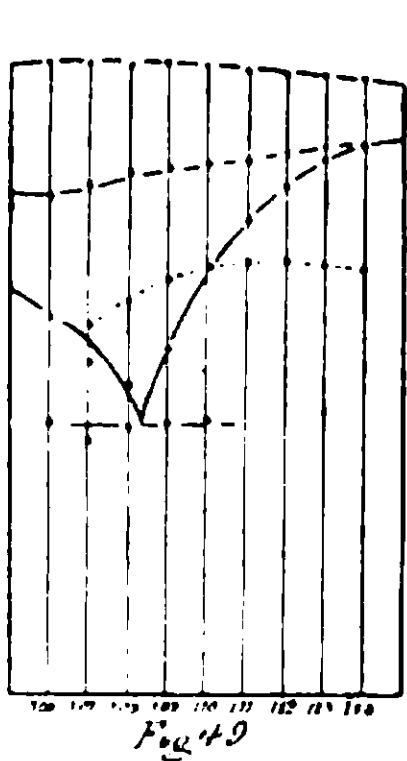
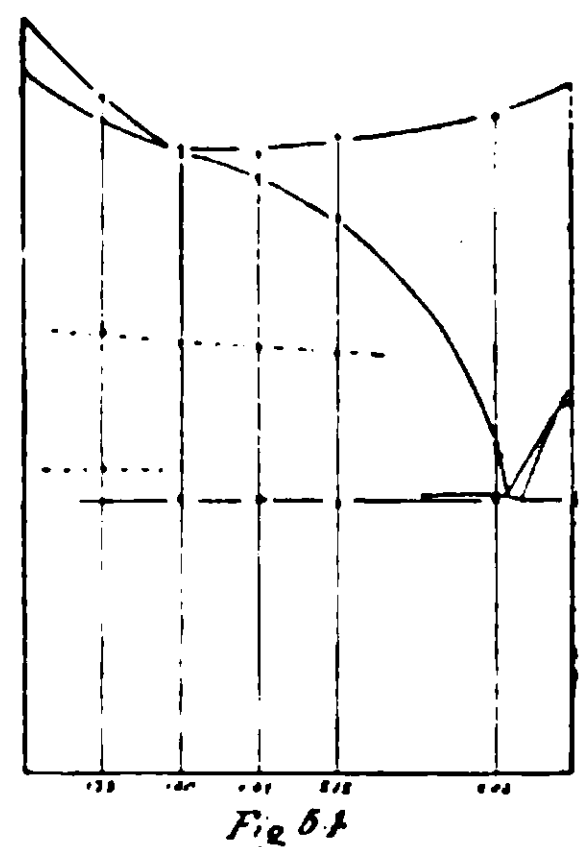
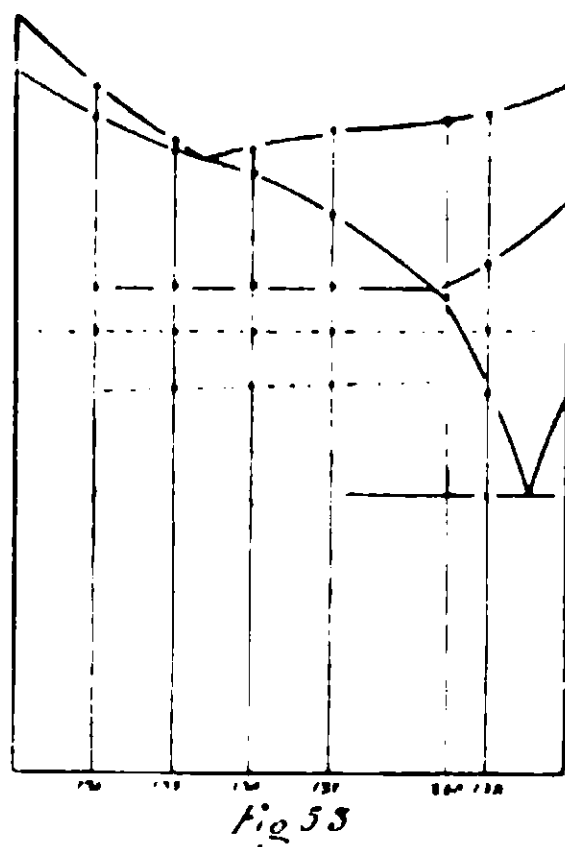
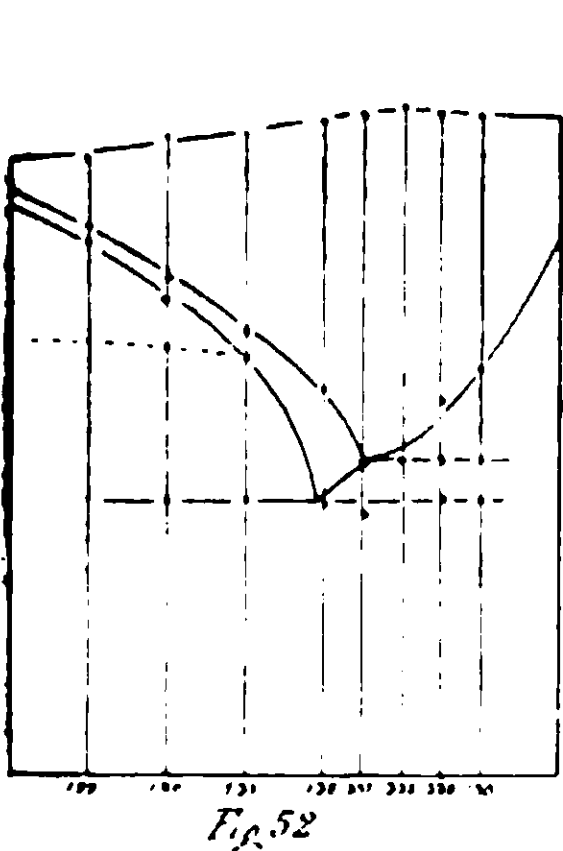
Fig. 48 Fig. 49 Fig. 50 Fig. 51

I diagrammi concentrazioni-temperature delle sezioni rette di segnate in fig. 11 sono rappresentati dalle figure 48, 49, 50, 51, 52 53, 54, 55, 56, 57. In alcune di esse, come si vede, la linea di se-

Fig. 52 Fig. 53 Fig. 54

parazione primaria tocca quella di separazione secondaria, il che concorda con il fatto che la sezione piana a cui esse appartengono taglia la superficie di separazione secondaria di Sn-Cd e Sn-Pb.

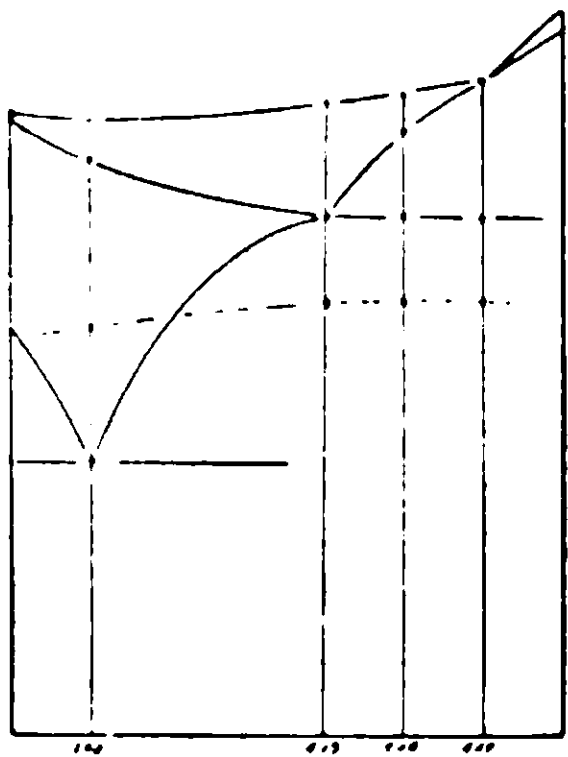
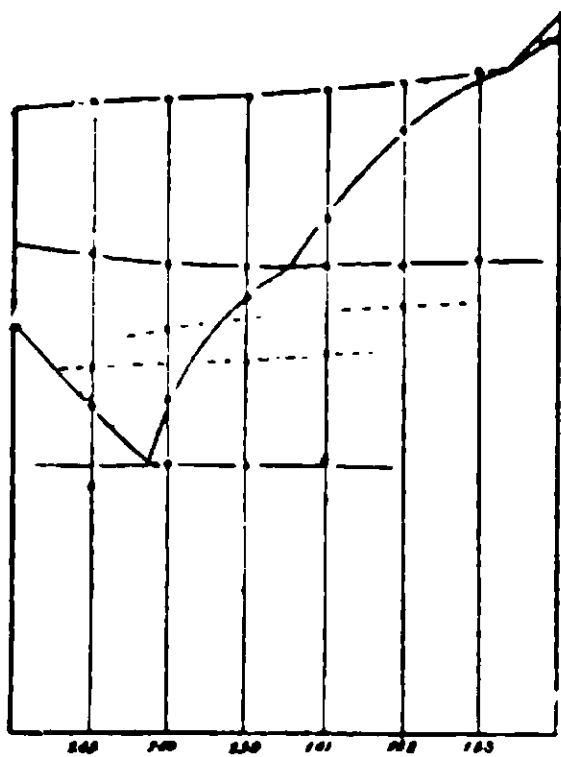
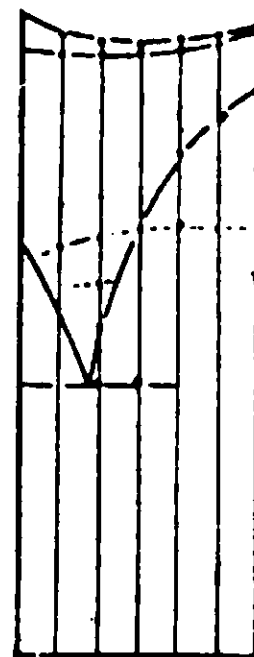



Fig. 55 Fig. 56 Fig. 57

Sia le fig. 46 e 47 che le fig. da 48 a 57 sono perfettamente analoghe a quelle indicate con i numeri da 23 a 24.

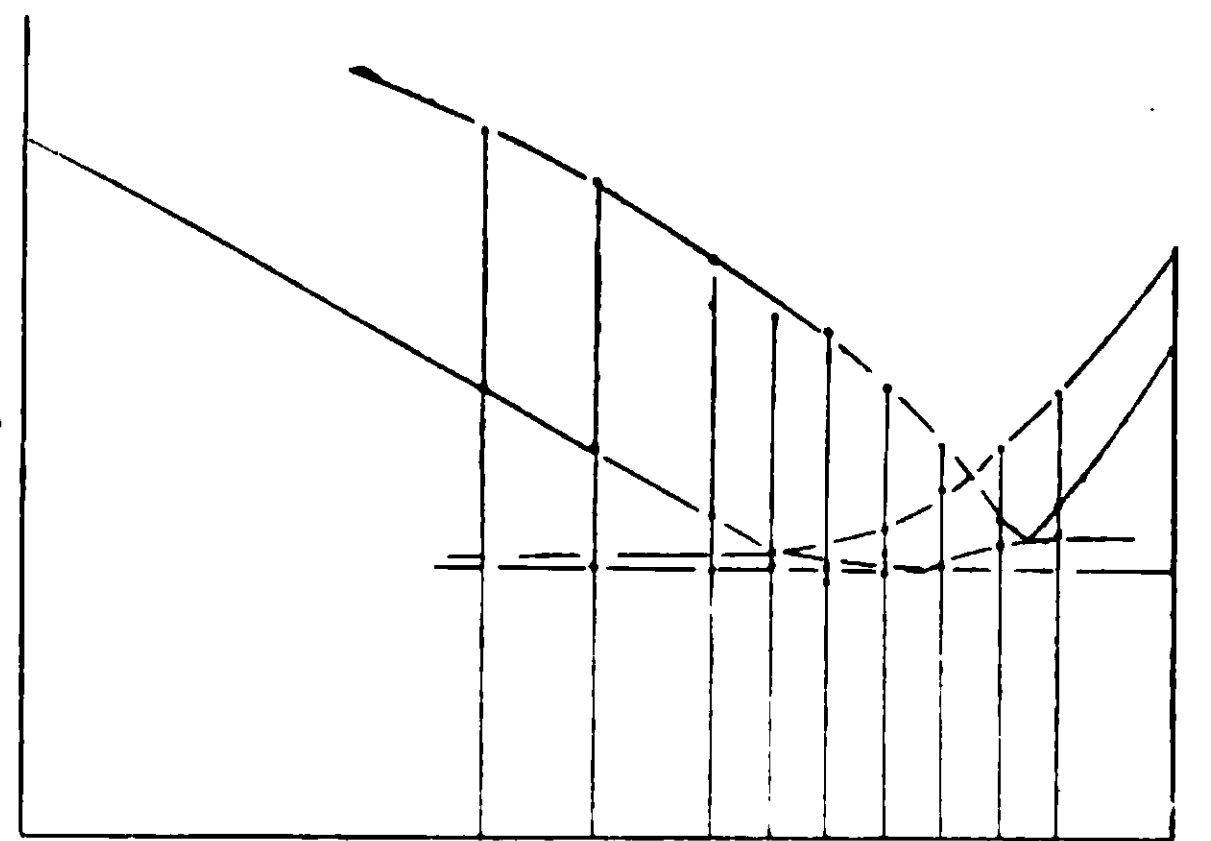
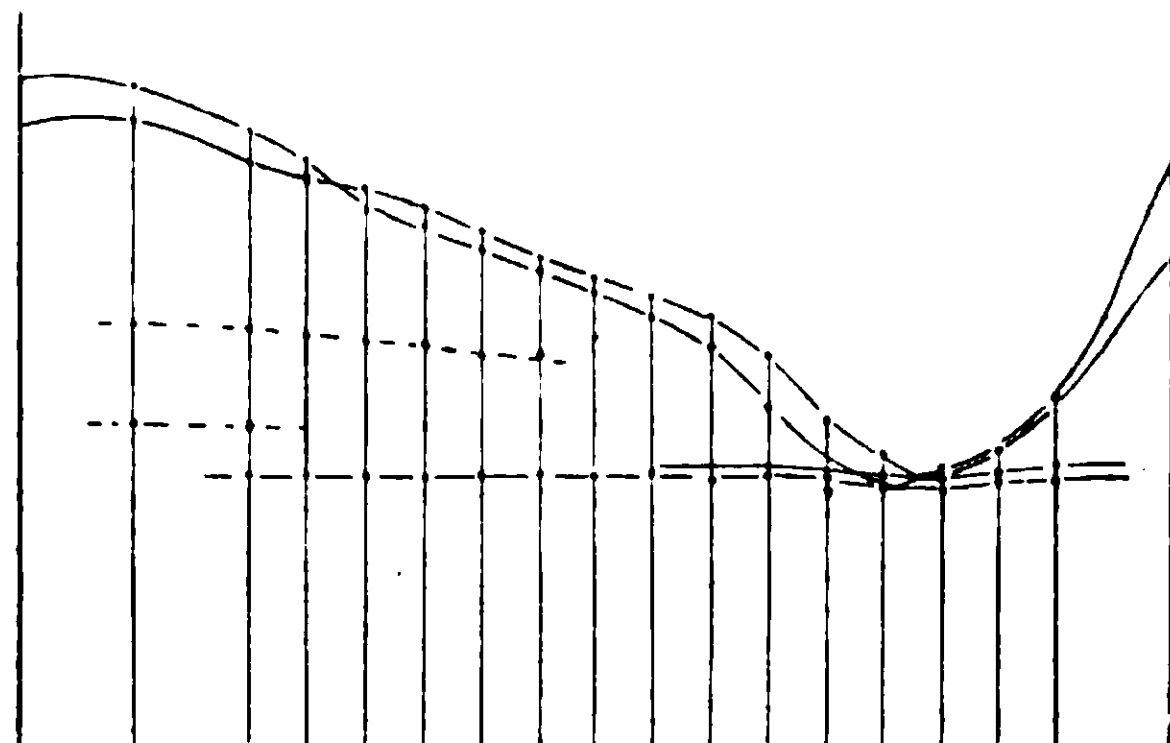



Fig. 58

Fig. 59

Le fig. 58, 59, 60, 61, 62. 63, 64, 65, 66. 67, 68, 69, rappresentano i diagrammi concentrazioni-temperature delle sezioni rette appartenenti ai piani passanti per gli spigoli. Esse congiungono

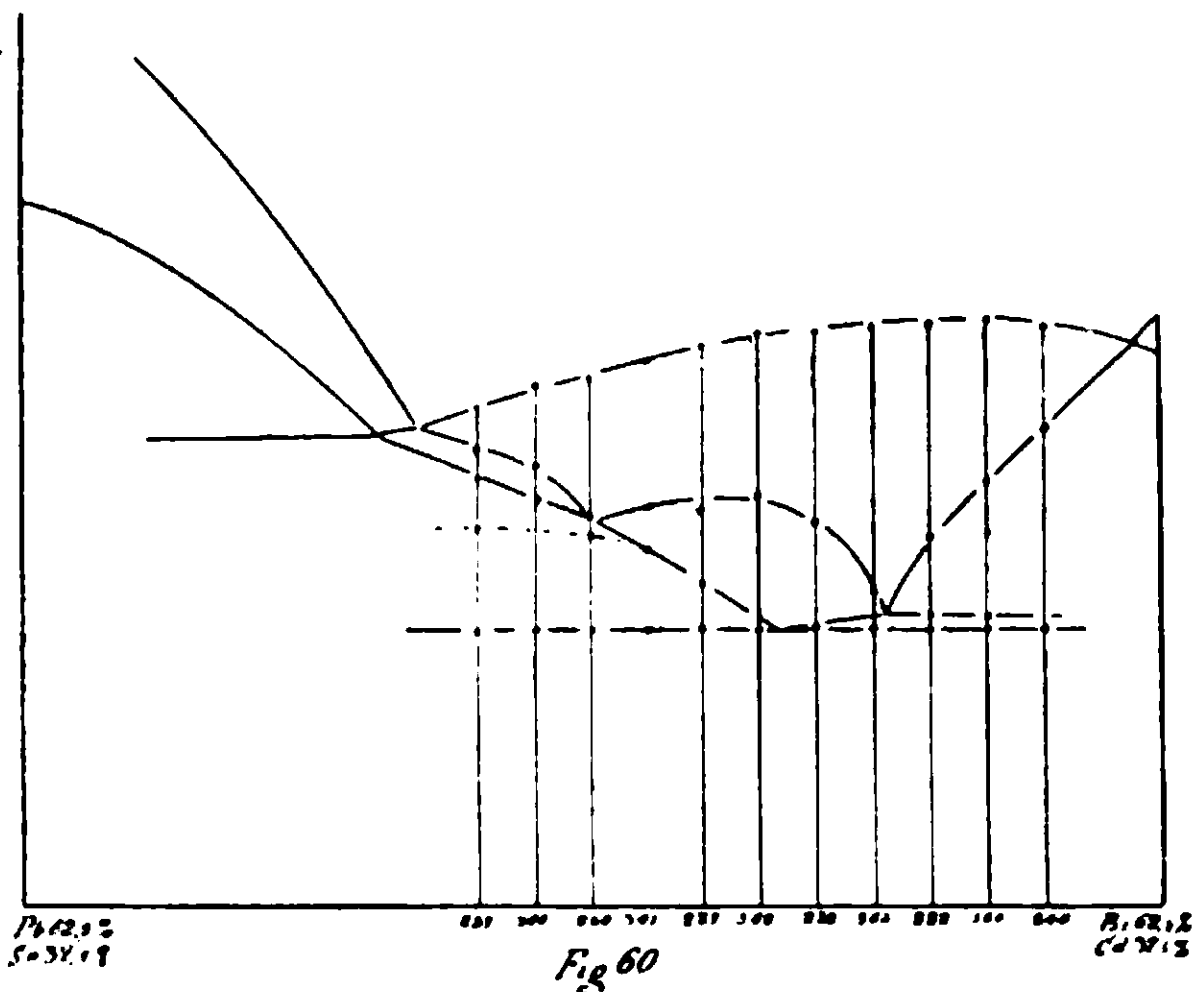
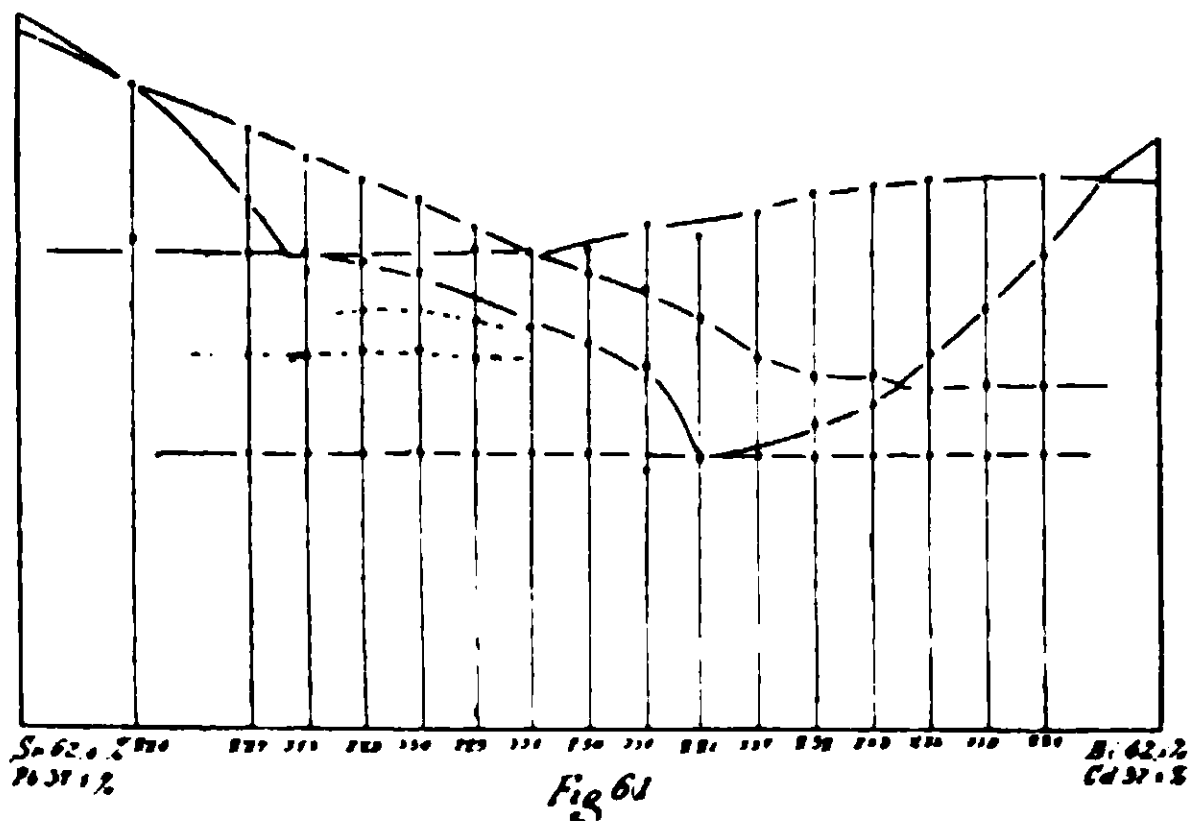
Fig. 60

i punti degli spigoli opposti del tetraedro aventi le concentrazioni riportate agli estremi delle ascisse.

Fig. 61

In questi diagrammi i miscugli corrispondenti ai punti nei quali la linea di separazione primaria incontra quella di separazione secondaria, appartengono a superficie di separazione secondaria; quelli corrispondenti ai punti nei quali la linea di separazione secondaria incontra quella di separazione terziaria si trovano sulle superficie coniche che hanno per direttrici le linee di separazione terziaria e per vertici i vertici del tetraedro; ed infine i punti nei quali la linea di separazione terziaria va ad in-

contrare la orizzontale eutettica indicano miscugli che appartengono al piano passante per i vertici del tetraedro che rappresentano

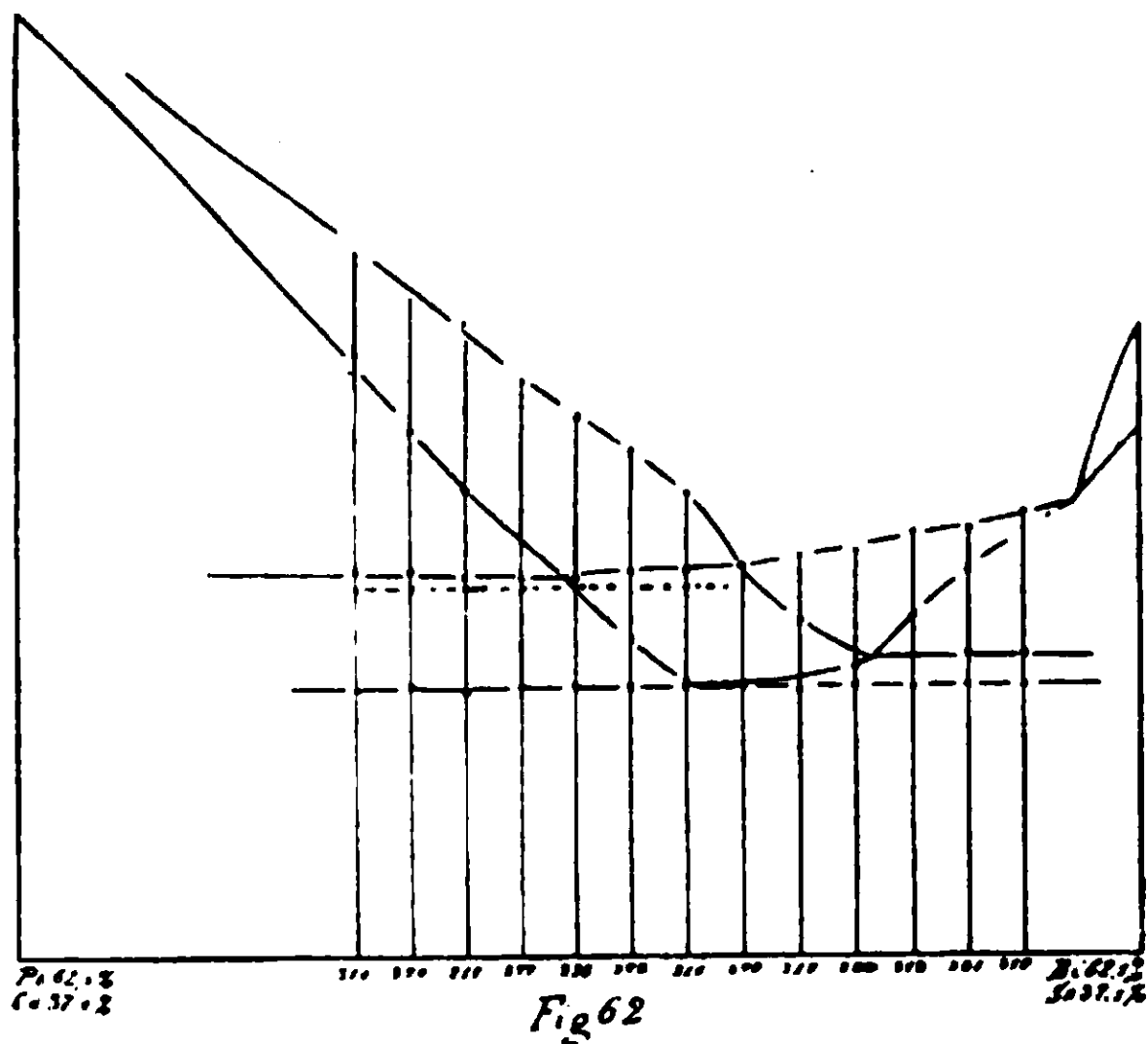
Fig 62

i componenti che si separano secondariamente ed il punto rappresentante l'eutettico.

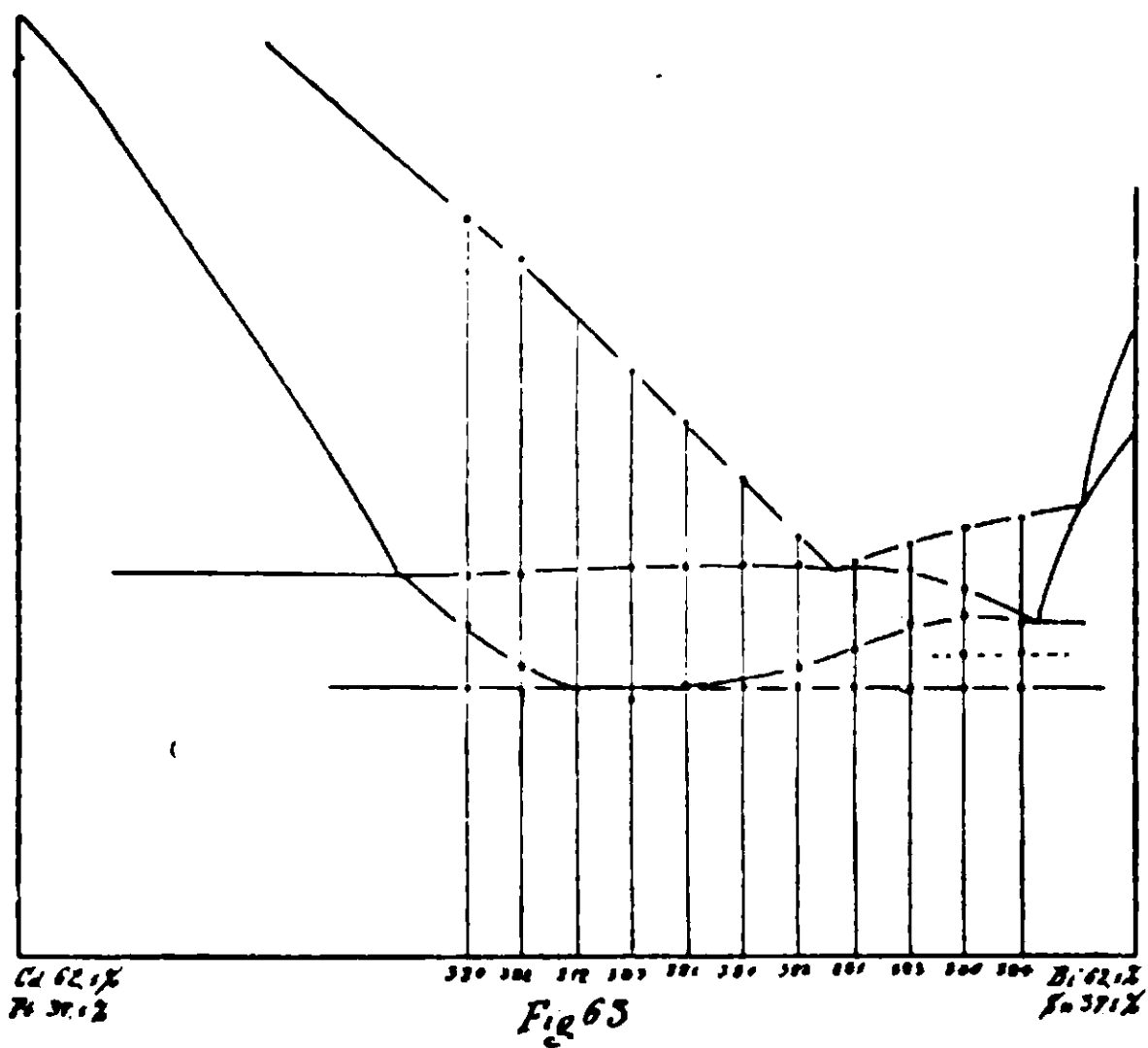
Fig 63

I cammini di solidificazione dei diversi miscugli che appartengono ai vari tipi di sezioni fin qui illustrate noi non li ricorderemo rimandando il lettore alla discussione che ne abbiamo fatta in precedenza.

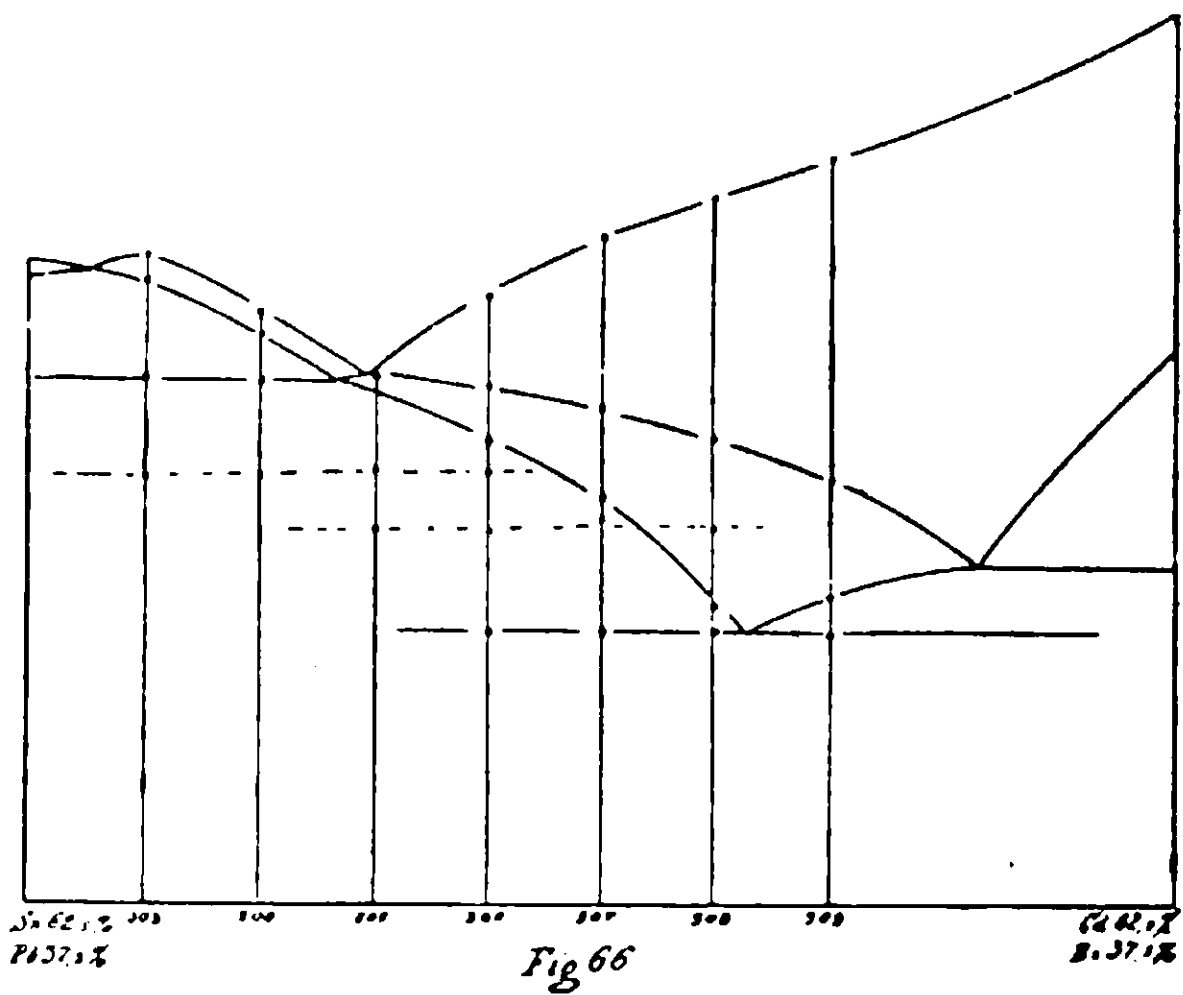
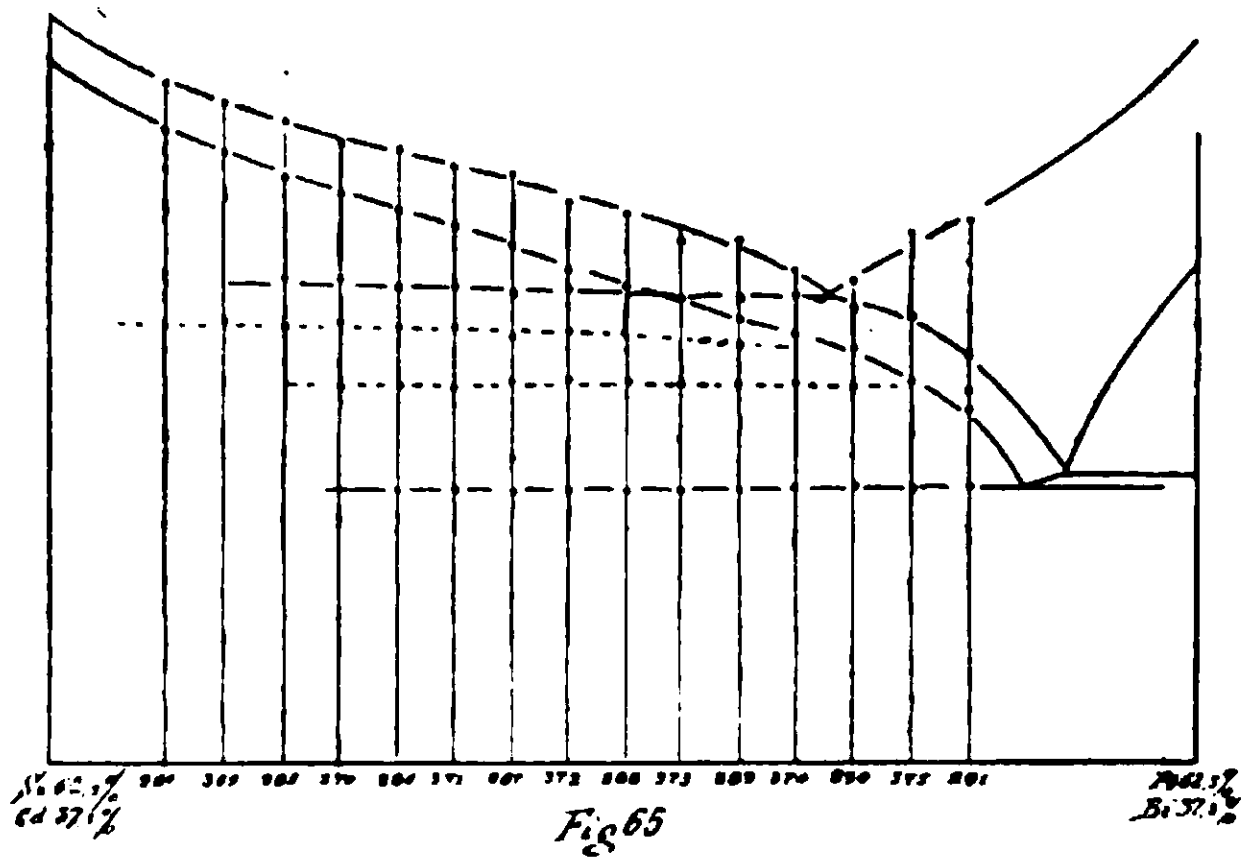
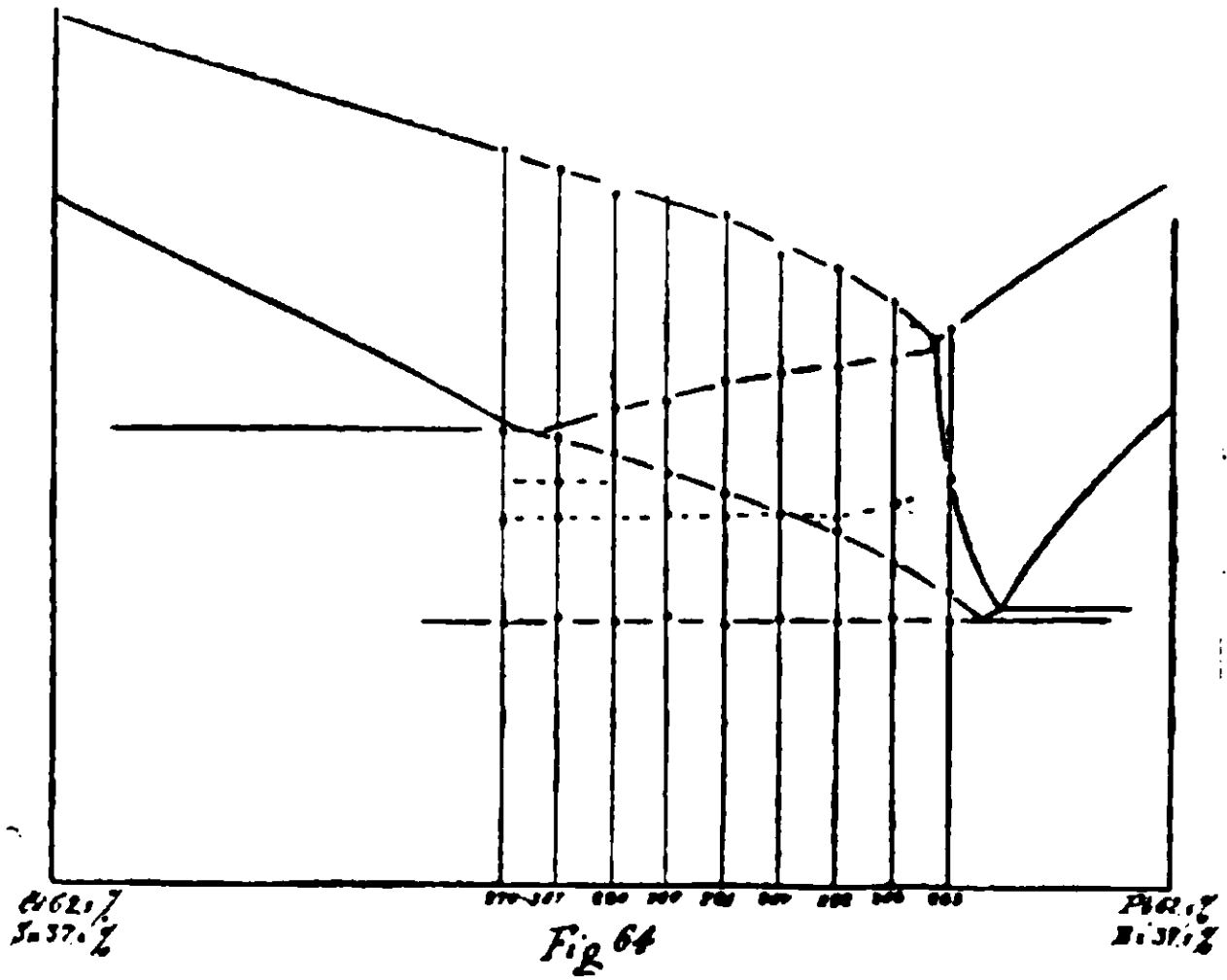
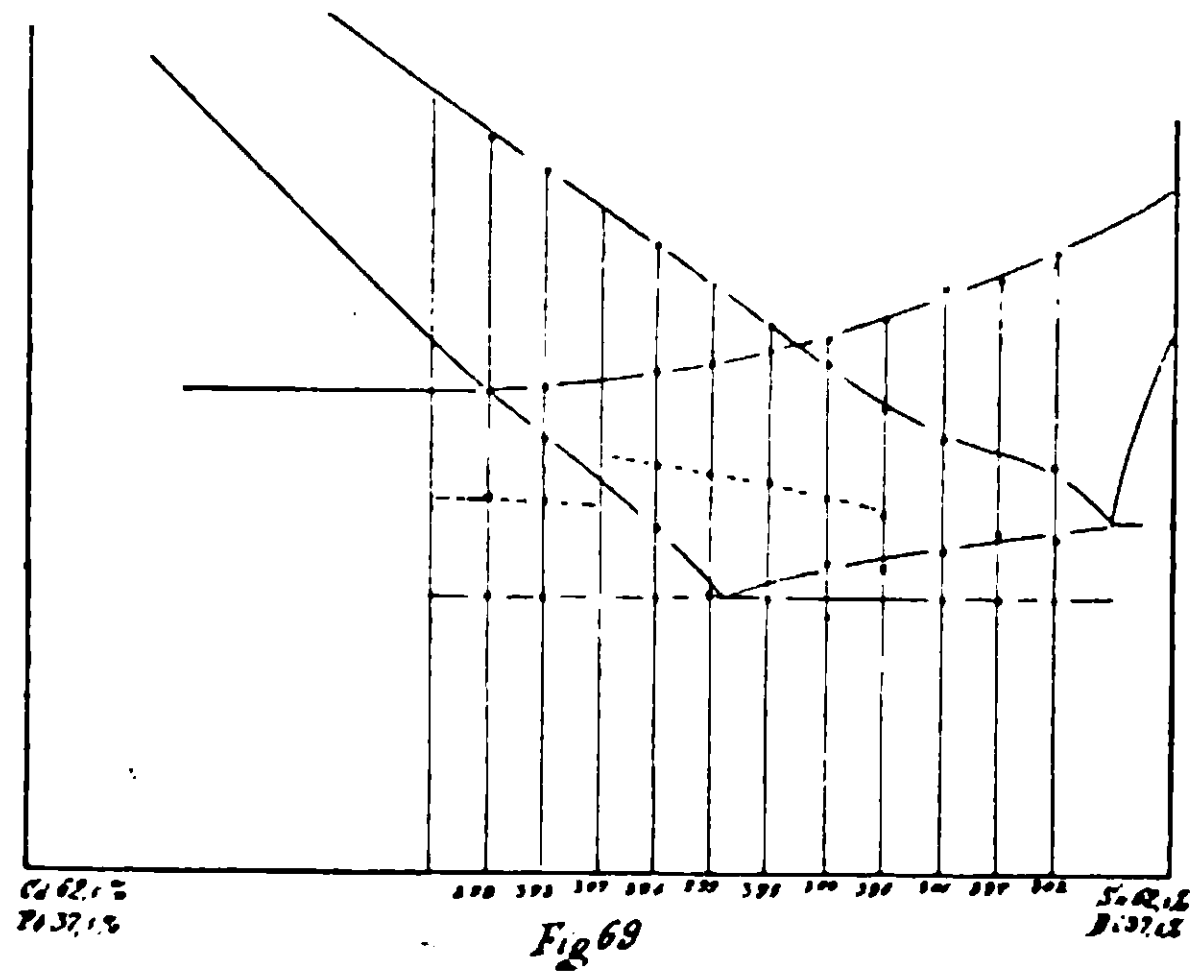
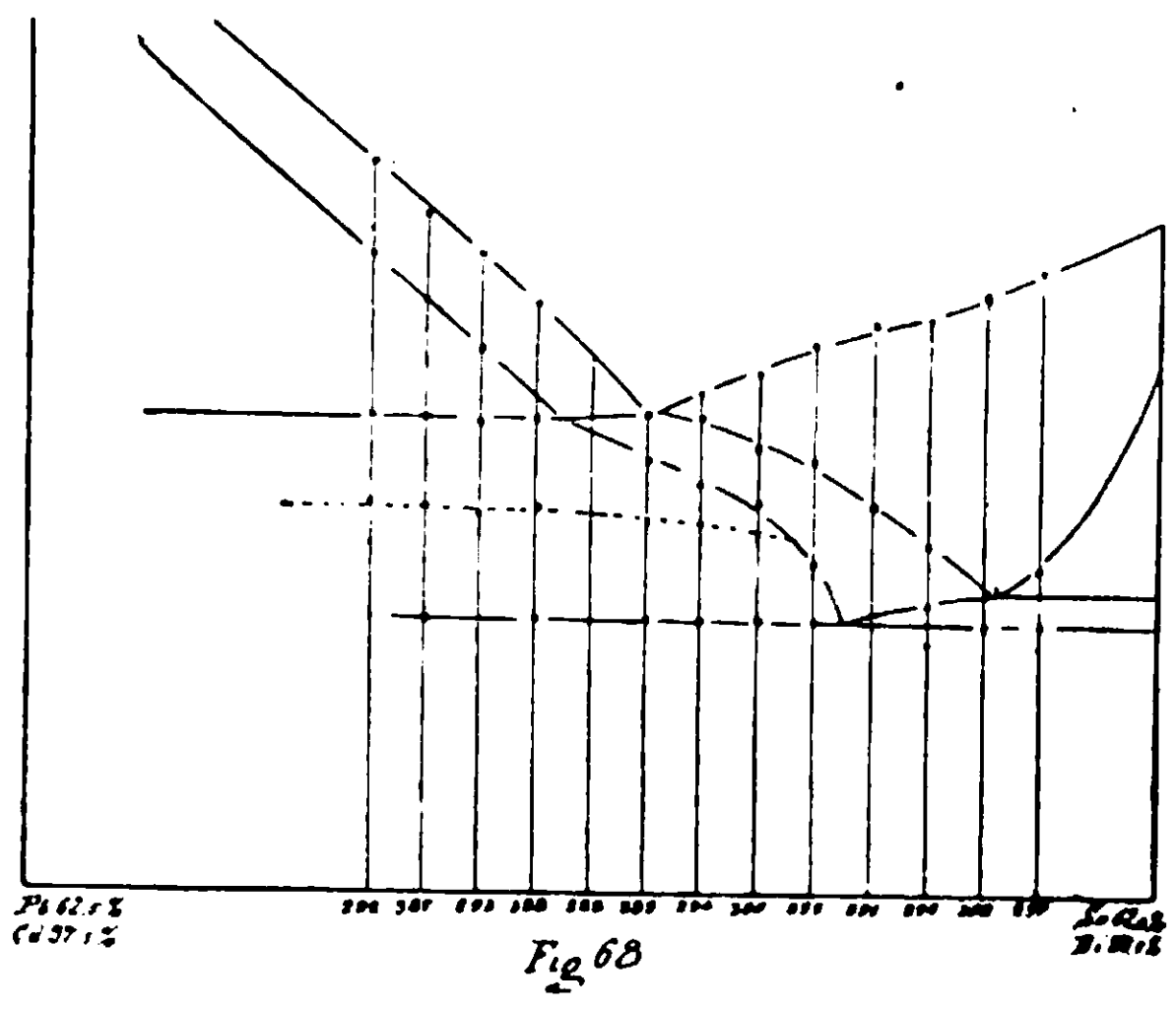
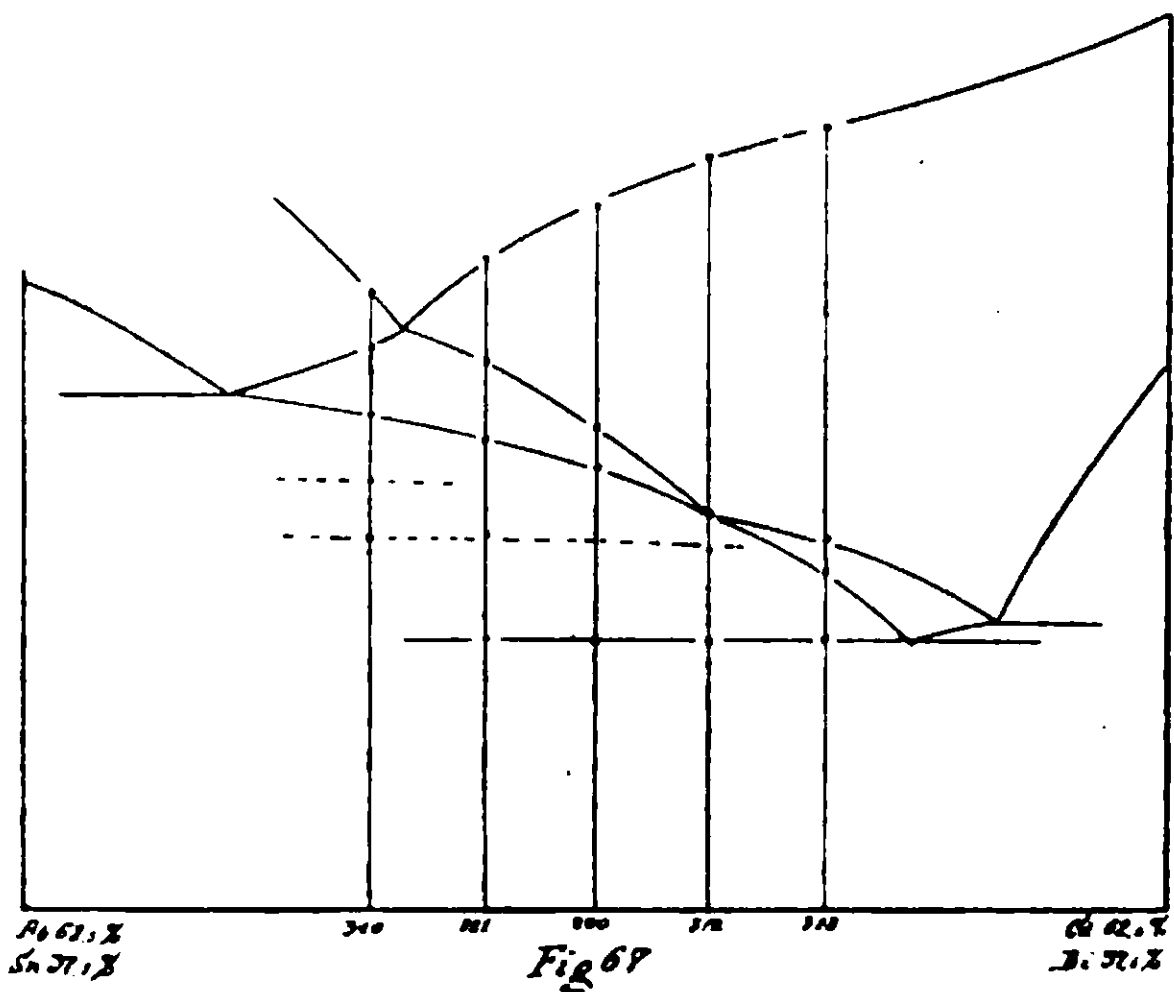
Fig 64

Fig 65

Fig 66

Fig 67

Fig 68

Fig 69

CONCLUSIONE.

Tutto l'insieme di queste nostre esperienze lo abbiamo riassunto nella fig. 70, la quale rappresenta la proiezione orizzontale e la proiezione verticale del tetraedro delle concentrazioni con le superficie di separazione secondaria, le linee di separazione terziaria e l'eutettico, quali risultano dalle nostre ricerche.

Per costruire il tetraedro ci siamo serviti dei dati sopra riportati nella maniera che abbiamo già indicata. Dobbiamo perciò premettere alcune considerazioni per dimostrare che nel nostro caso è perfettamente legittimo seguire la via da noi additata.

La regolarità dei rapporti fra i segmenti tagliati sui lati dalle rette sezioni dei piani sezioni e sugli spigoli dai piani sezione, noi l'abbiamo voluta, oltre che per arrivare più speditamente alla conoscenza delle superficie e delle linee di separazione — inquantoché ognuna delle rette sezioni viene così ad appartenere a due di questi piani, e quindi di rette sezioni dei piani passanti per gli spigoli ai nostri scopi è bastato studiarne semplicemente dodici —, anche appunto per provare se e fino a che punto può applicarsi al caso presente il metodo da noi descritto per determinare le superfice e le linee di separazione e il punto eutettico.

Questa verifica era necessaria, perchè, come abbiamo visto, i quattro componenti formano fra loro, sebbene limitatamente, cristalli misti, e poteva perciò pensarsi che la presenza di questi, facendo variare i cammini di cristallizzazione, avrebbe alterato così profondamente gli schemi da noi descritti, da non far essere più sufficiente il metodo da noi indicato per determinare le caratteristiche del sistema quaternario.

Però, siccome le leghe quaternarie finiscono di solidificare verso i 70°, quando cioé per le avvenute trasformazioni — secondo quanto ha dimostrato Mazzotto — le soluzioni solide hanno abbandonato in gran parte il metallo disciolto, poteva pure supporsi che, con l'abbassarsi della temperatura, i cammini di cristallizzazione prima deviati dall'andamento da noi descritto a causa della separazione di cristalli misti, venissero in seguito a riavvicinarsi al caso di assenza di cristalli misti, e che quindi le caratteristiche del sistema potessero determinarsi nella maniera da noi indicata.

Infatti i fenomeni da noi osservati portano ad ammettere che i solidi in equilibrio alla temperatura eutettica siano i metalli quasi puri. Basta dare uno sguardo sommario ai diagrammi temperature-concentrazioni delle diverse sezioni rette che abbiamo sopra illustrato. per convincersi che essi concordano nei tratti essenziali con quelli che dovrebbero aversi per un sistema in cui non s'incontrano cristalli misti.

Ciò porta alla conseguenza che il metodo da noi indicato per un sistema a quattro componenti senza cristalli misti è praticamente applicabile al caso presente. E noi infatti ce ne siamo serviti per la costruzione del tetraedro quale esso è riportato nella fig. 70.

In questa, oltre gli spigoli, sono segnate con linea grossa anche le linee di equilibrio univariante dei sistemi ternari che costituiscono le faccie del tetraedro.

Le curve di equilibrio univariante del sistema quaternario sono tracciate a tratto e punto con linea grossa. Esse sono individuate dalla intersezione delle falde coniche aventi per vertici gli spigoli del tetraedro. Le generatrici di queste si appoggiano alle curve singolari tracciate nei piani sezione paralleli alle facce del tetraedro Per determinarle ci siamo serviti dei metodi che dà la geometria per tracciare curve d'intersezione di coni di cui si conoscano i vertici e la direttrice.

Di ognuna di queste curve noi abbiamo non due sole proiezioni da due centri differenti — quante cioè basterebbero ad individuarle —. ma tre. Queste proiezioni sono fatte da quei vertici del tetraedro — come centri di proiezione — i quali rappresentano i tre componenti che si separano contemporaneamente lungo la curva univariante. Perciò la posizione di esse curve è sicuramente stabilita, e siccome noi abbiamo trovato che le tre falde coniche individuate dalle detta tre proiezioni si tagliano scambievolmente lungo una stessa curva, questa è la migliore verifica dell'esattezza delle nostre esperienze e della giustezza della interpretazione che noi a queste abbiamo dato.

Sulle superficie di separazione secondaria — ove è stato possibile senza complicare troppo la figura — abbiamo tirato le isoterme a mezzo delle intersezioni delle falde coniche aventi per vertici i vertici rappresentanti i componenti, e per direttrici le linee

isoterme di separazione secondaria segnate nelle fig. 13, 24, 36. 47, le quali sono riportate in proiezione nel tetraedro e sono disegnate punteggiate. Abbiamo così potuto disegnare tutte le isoterme della superficie LO_3OO_1 di separazione di Bi e Pb, della superficie NO_2OO_3 di separazione Bi e Cd, della superficie MO_1OO_2 di separazione di Bi e Sn, della superficie GO_4OO_2 di separazione di Sn e Cd e della superficie HO_4OO_1 di separazione di Sn e Pb; di quelle della superficie IO_4OO_3 di separazione di Pb e Cd abbiamo potuto tracciarne solo una parte.

Queste isoterme sono disegnate con linea grassetta punteggiata. Con linea grassetta a tratto e due punti sono state invece disegnate le linee di intersezione delle superficie in parola con i piani sezione.

Le forme di superficie così descritte sono confermate dalle sezioni fatte a mezzo delle rette appartenenti ai piani passanti per gli spigoli, delle quali è riportato il diagramma nelle figure da 58 a 69.

Il punto eutettico O ci è venuto così ad essere determinato dalla intersezione delle quattro rette passanti rispettivamente per i vertici e per i punti dei piani sezione rappresentanti i miscugli che presentano separazione quaternaria subito dopo la primaria.

La composizione che così è risultato spettare all'eutettico quaternario è: 10,10 di Cd, 13.13 di Sn, 27,27 di Pb, 49,50 di Bi.

Esso fonde a circa 70°.

Ad esso Guthrie [1] aveva invece assegnata una composizione notevolmente diversa dalla nostra. Quest'autore, dopo aver fuso assieme quantità qualunque dei quattro metalli, mantenne per un certo tempo la lega a temperature successivamente più basse separando ogni volta la parte solidificata da quella ancora liquida, e analizzò la parte di lega che restava liquida a 70°. Ottenne così i valori seguenti: 13,30 di Cd, 19,96 di Sn, 19,36 di Pb, 47,38 di Bi.

Noi abbiamo determinata la curva di raffreddamento di una lega di questa composizione, e vi abbiamo trovato due gomiti prima della fermata eutettica. Ne abbiamo anche osservata al microscopio la struttura: questa è riprodotta nella fig. 81 (leggero attacco

[1] Phyl. Magaz. (5) *17*, 462 (1884).

con HCl - ingrand. 170 diam.). Come si vede. vi sono grandi cristalli di bismuto primario.

Invece una lega della composizione eutettica da noi indicata non presenta traccia di separazioni precedenti la quaternaria, ha la durata massima di arresto alla temperatura eutettica fra le la leghe da noi studiate — compresa quella di Lipowitz che è di composizione molto vicina — ed ha una struttura perfettamente omogenea, come si vede dal fotog. 82 (senza attacco-ingrand. 180 diam.).

Come si vede, le considerazioni teoriche che abbiamo premesse e le esperienze che siamo venuti fin qui illustrando, riportano le leghe quaternarie di Pb, Cd, Bi, Sn. al tipo di sistemi quaternari che abbiamo recentemente discusso, perchè le considerazioni teoriche allora svolte, trovano riscontro nello studio sperimentale di cui abbiamo fin qui riferito.

Però queste nostre ricerche portano anche ad interessanti conclusioni sulla natura dei tanto discussi fenomeni di recalescenza osservati in precedenza nelle leghe di questi metalli.

Questi effetti termici, come si è detto, sono stati più volte attribuiti a reazioni di formazione di composti. Ora, a temperature superiori a quella di completa solidificazione di tutte le possibili leghe binarie e ternarie, già sappiamo di non poter ammettere nè composti binari, nè ternari; a queste temperature rimarrebbe perciò solo la possibilità di formazione di un composto quaternario. Ma questa possibilità le nostre esperienze la escludono senz'altro, inquantochè il sistema in esame avrebbe potuto allora considerarsi costituito di quattro sistemi quaternari ben distinti risultanti dalle combinazioni a quattro a quattro di tre dei componenti e del composto, e le sezioni da noi studiate avrebbero dovuto porci in grado di caratterizzare questi sistemi. Rimane perciò solo a considerare la possibilità di formazione di composti binari o ternari a temperature inferiori a quelle di completa solidificazione delle leghe binarie e ternarie. Ma nella discussione teorica che abbiamo premessa abbiamo visto quali avrebbero dovuto essere le caratteristiche delle diverse curve di solidificazione dei miscugli quaternari nel caso di formazione di un composto binario; e siccome nelle nostre esperienze non abbiamo trovato nessuna di

quelle caratteristiche ci sentiamo autorizzati ad asserire senz'altro che i presunti composti in realtà non si formano.

E tutti i fenomeni da noi osservati ci portano a questa conclusione. Ne ricorderemo qui due soli. Se con l'abbassarsi della temperatura diventa possibile l'esistenza di composti, ci dovevamo imbattere in fenomeni di solidificazione sempre più complessi a mano a mano che con le esperienze ci spingevamo verso l'interno del tetraedro dove le temperature di solidificazione si vanno abbassando. Ora, le sezioni che passano per gli spigoli e attraversano l'interno del tetraedro sono, è vero, complesse perchè attraversano più di uno spazio di separazione primaria e più di una superficie di separazione secondaria, ma non presentano nessun fenomeno diverso da quelli che per le sezioni di questo tipo noi abbiamo già illustrati. E inoltre se i discussi effetti termici a 110°-115° e a 95°-100° fossero dovuti a formazione di composti e la possibilità di formazione di questi crescesse con l'abbassarsi della temperatura, questi effetti termici avrebbero dovuto crescere di intensità internandoci nel tetraedro. Invece noi abbiamo trovato che essi vanno diminuendo d'intensità fino a scomparire del tutto a mano a mano che con le concentrazioni ci si spinge verso l'interno del tetraedro.

È evidente perciò che gli osservati fenomeni di recalescenze non sono riportabili a formazione di composti. Al contrario essi debbono preferibilmente interpretarsi, d'accordo con Mazzotto, come dovuti alla repentina separazione della sostanza disciolta dalla soluzione solida che cristallizza inizialmente dalla massa fusa.

Circa l'effetto termico che Stoffel ha trovato fra 78° e 68° nelle leghe di Cd, Bi, Sn non possiamo dire nulla neppure ora. Il più delle volte questa trasformazione ci si è presentata a temperature inferiori a quella dell'eutettico quaternario, ma, anche quando l'abbiamo osservata a temperatura superiore, l'andamento successivo delle curve di raffreddamento non ha presentato nessuna speciale singolarità.

A conferma del diagramma che è riprodotto nella fig. 70 abbiamo esaminata la struttura di numerose leghe quaternarie, e questa si è dimostrata sempre quale dal nostro diagramma si poteva prevedere.

Riportiamo nelle tavole annesse, da fig. 71 a figura 82, i fotogrammi di alcune sezioni delle leghe che abbiamo esaminate.

Sotto ciascuna figura è indicato il numero d'ordine della lega a cui essa si riferisce. L'ingrandimento è sempre di 170 diametri. L'attacco è stato fatto con HCl diluito.

Le fig. da 71 a 73 riproducono la struttura di leghe del piano sezione col 40 % di Cd; in tutte e tre si vedono grossi cristalli primari di Cd assieme con almeno altri due elementi di struttura, l'eutettico binario e i due eutettici, ternario e quaternario. Questi, siccome entrambi di grana fine, vengono molto attaccati e non è possibile distinguerli, specialmente in queste leghe della sezione opposta al vertice del cadmio dove l'eutettico quaternario è in quantità relativamente piccola. La natura degli eutettici binario e ternario si può dedurre dalla posizione delle leghe nel diagramma della sezione relativa, in questo caso dalle fig. 8 e 13.

Le fig. 74, 75 e 76 riproducono la struttura di leghe della sezione col 45 % di Pb: oltre ai cristalli primari chiari di Pb, nella 74 si trovano eutettico binario (Pb + Bi) più scuro, ed eutettico ternario (Pb + Bi + Cd) e quaternario ancora più oscuri e non distinguibili. Nella 76 l'eutettico binario è di Pb + Sn e il terziario di Pb + Sn + Cd. La fig. 75 si riferisce alla lega 191 che inizia la solidificazione separando eutettico binario Pb + Cd. Infatti manca in essa una separazione primaria: il costituente più chiaro è eutettico binario Pb + Cd, il più scuro è eutettico quaternario, il costituente di tinta intermedia è l'eutettico ternario. Questo è in quantità minore degli altri due d'accordo con la posizione che la lega occupa nel diagramma.

Le fig. 77, 78 e 79 riproducono la struttura delle leghe della sezione col 60 % di Bi. La fig. 77 si riferisce alla lega 155 che passa direttamente dalla separazione primaria alla ternaria: vi si vedono infatti tre costituenti, bismuto primario, eutettico ternario, ed eutettico quaternario. Accanto ai grossi cristalli primari di Bi nella 78 si vedono l'eutettico binario ben formato di Bi + Sn, il ternario di Bi+Sn+Cd e strisce molto scure e ben marcate di eutettico quaternario. Nella 79 si vedono egualmente tutti e quattro gli elementi di struttura, il Bi, l'eutettico Bi + Cd, l'eutettico B + Cd + Pb, e l'eutettico quaternario.

La fig. 80 riproduce la struttura di una lega col 60 % di Sn.

I cristalli più chiari sono di Sn: gli eutettici binario, ternario e quaternario non si distinguono nettamente fra loro.

La fig. 81 è della lega presunta eutettica di Guthrie: l'elemento di struttura in forma di prismi neri allungati è l'eutettico quaternario.

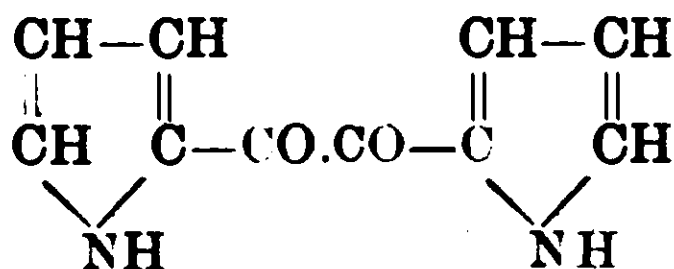
La fig. 82 riproduce la struttura dell'eutettico quaternario come si presenta, senza attacco.

Roma - Istituto Chimico della R. Università.

Sintesi nel gruppo del pirrolo.
Nota V: α, β e γ dichetoni pirrolici
di BERNARDO ODDO e CESARINA DAINOTTI.

(Giunta il 19 giugno 1912).

Proseguendo lo studio dell'azione dei cloruri degli acidi bibasici sul magnesilpirrolo (¹), assieme ad alcune ricerche sul dipirroile:

```
CH—CH            CH—CH
||   ||          ||   ||
CH   C—CO.CO—C   CH
  \ /              \ /
  NH               NH
```

preparato alcuni mesi fa da uno di noi (²), descriviamo in questa Nota i prodotti ottenuti per azione del cloruro di malonile e di succinile. Poichè quest'ultimo con alcuni corpi reagisce come se pos-

(¹) Col nome di « magnesile » propongo di chiamare i gruppi monovalenti alogenati: —MgCl, — MgBr, —MgI, ed in generale il gruppo — MgX, indicando con X, come è di uso generale, l'alogeno.

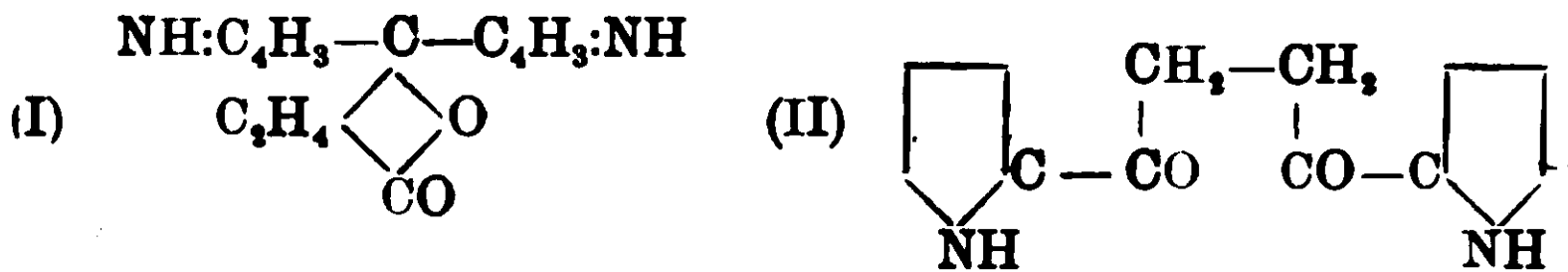
In questo modo i composti:

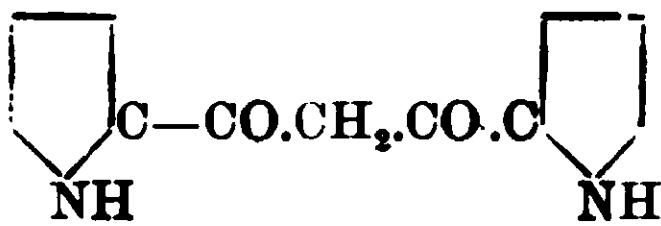
C_2H_5MgI ; C_6H_5MgBr ; $NH:C_4H_3MgI$, $C_8H_6N[MgX]$ ecc.

assumono il nome: *magnesiletano* ; *magnesilbenzolo*; *magnesilpirrolo* ; *magnesilindolo*, che riesce più breve e più elegante delle diciture ordinarie: *ioduro di magnesioetile*, *bromuro di magnesio-benzolo*, *iodio-magnesio-pirrolo*, *alogeno magnesioindolo*. Nelle reazioni poi di sostituzione e di addizione del gruppo --MgX, sarà più agevole chiamarlo senz'altro « magnesile » invece di *gruppo alogenomagnesiaco*. B. Oddo.

(²) Oddo, Gazz. chim. it. 41. I. 248 (1911).

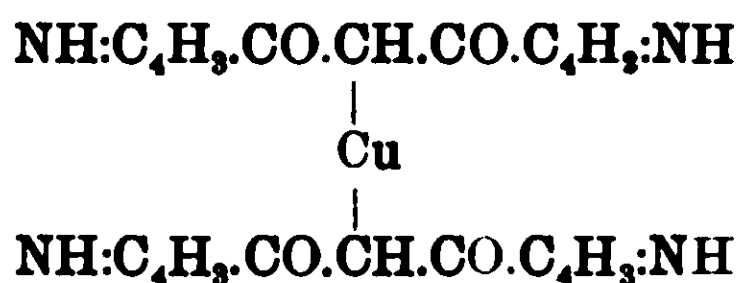
sedesse la formola asimmetrica $\begin{matrix} CH_2 - CCl_2 \\ | \qquad\quad >O \\ CH_2 - CO \end{matrix}$ era da aspettarsi che si fossero formati o il lattone (I) o il γ.γ-dichetone (II):

$$\text{(I)}\quad \begin{matrix} NH{:}C_4H_3-C-C_4H_3{:}NH \\ C_2H_4 \langle\rangle O \\ CO \end{matrix} \qquad \text{(II)}\quad \begin{matrix} & CH_2-CH_2 & \\ & | \qquad\quad | & \\ (C_4H_3NH)C-CO & & CO-C(C_4H_3NH) \end{matrix}$$

o il miscuglio dei due. L'esperienze ci hanno mostrato che nell'un caso e nell'altro si formano gli omologhi superiori del dipirroile, cioè il dipirroilmetano:

$$(C_4H_3NH)C-CO.CH_2.CO.C(C_4H_3NH)$$

ed il dipirroiletano (formola II).

Fra le reazioni più caratteristiche abbiamo finora studiato l'azione degli alcali, dell'idrossilamina, della fenilidrazina e di alcuni sali metallici, che dimostrano quella costituzione.

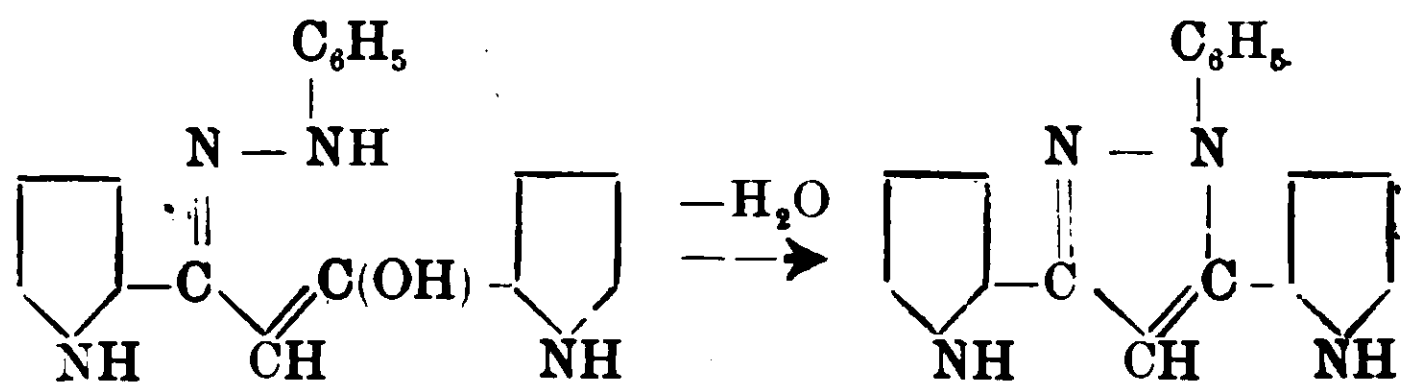
Il dipirroilmetano è solubile negli idrati alcalini diluiti e freddi e riprecipita inalterato con gli acidi; con acetato di rame e cloruro ferrico dà delle belle colorazioni, in seguito alla sostituzione degli atomi d'idrogeni del gruppo metilenico compreso fra i due carbonili. Il derivato ramico della formola:

$$\begin{matrix} NH{:}C_4H_3.CO.CH.CO.C_4H_3{:}NH \\ | \\ Cu \\ | \\ NH{:}C_4H_3.CO.CH.CO.C_4H_3{:}NH \end{matrix}$$

si separa dalla sua soluzione alcoolica, ed è colorato in giallo. Con nitrato di argento invece, in presenza di una piccola quantità di ammoniaca, si forma il derivato argentico agli idrogeni dei due gruppi imidici:

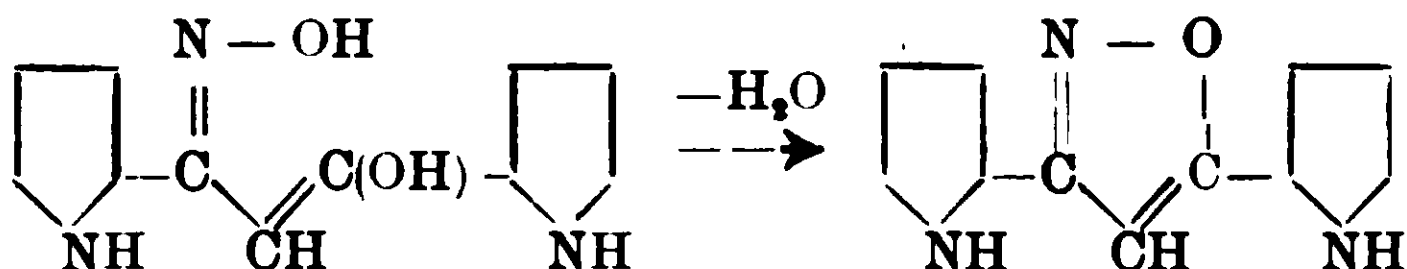
$$NAg{:}C_4H_3.CO.CH_2CO.C_4H_3{:}NAg$$

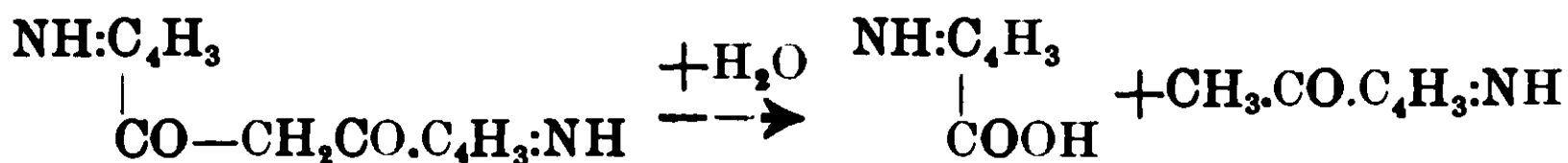
che conferma l'attacco della catena al carbonio dei due nuclei pirrolici.

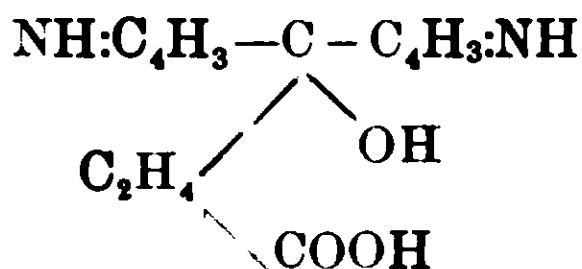
Reagisce facilmente con fenilidrazina fornendo non gli idrazoni, bensì il prodotto di disidratazione del monoidrazone o il fenildipirrilpirazolo (III):

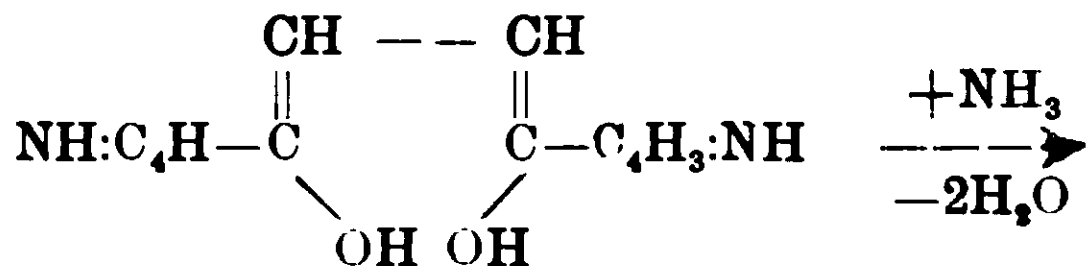
$$\text{Fenilidrazodipirroilmetano:}\quad C_4H_3NH{-}C(=N{-}NH{-}C_6H_5){-}CH{=}C(OH){-}C_4H_3NH \xrightarrow{-H_2O} \text{(III)}$$

Fenilidrazodipirroilmetano (III)

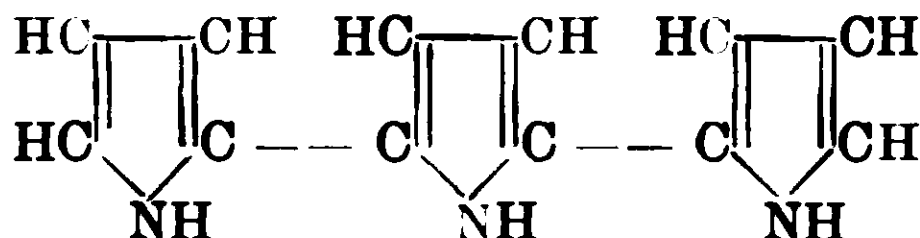
Analogamente con l'idrossilammina dà il dipirrilisosazolo (IV):

$$C_4H_3NH{-}C(=N{-}OH){-}CH{=}C(OH){-}C_4H_3NH \xrightarrow{-H_2O} \text{(IV)}$$

Una reazione infine molto dimostrativa della sua costituzione dà con gl'idrati alcalini: addizionando una molecola d'acqua si scinde in acido α-pirrolcarbonico ed in metilpirrilchetone:

$$NH{:}C_4H_3{-}CO{-}CH_2CO.C_4H_3{:}NH \xrightarrow{+H_2O} NH{:}C_4H_3{-}COOH + CH_3.CO.C_4H_3{:}NH$$

Il prodotto di reazione invece fra il cloruro di succinile e il magnesilpirrolo non è solubile negli alcali, e non dà per idratazione con gl'idrati alcalini a caldo, l'ossiacido:

$$NH{:}C_4H_3{-}C(OH)(C_4H_3{:}NH){-}C_2H_4{-}COOH$$

corrispondente alla formola lattonica; si combina al contrario con l'idrossilammina per fornire una diossima che definisce anche questo termine come un dichetone γ.γ. Vi abbiamo fatto agire anche l'ammoniaca alcoolica in tubi chiusi allo scopo di arrivare all'α-α'-dipirrilpirrolo o tripirrile-α-α non ancora conosciuto:

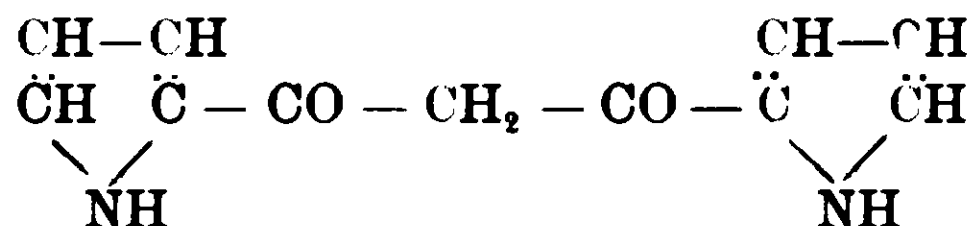
$$NH{:}C_4H_3{-}C(OH){=}CH{-}CH{=}C(OH){-}C_4H_3{:}NH \xrightarrow[-2H_2O]{+NH_3}$$

Forma enolica del dipirroiletano

$$\text{tripirrile: } C_4H_3NH{-}C_4H_2NH{-}C_4H_3NH$$

ed abbiamo ottenuto un prodotto del quale non siamo ancora in grado di potere affermare la costituzione, che studieremo in altro lavoro.

PARTE SPERIMENTALE.

Dipirroilmetano.

(*α . α . Dipirril-β . β . propandione*).

```
CH—CH                     CH—CH
CH  C — CO — CH2 — CO — C   CH
 \ /                       \ /
 NH                         NH
```

Impiegando due molecole di ioduro di magnesio pirrolo disciolto in etere anidro, abbiamo aggiunto una molecola di cloruro di malonile diluito pur esso con etere assoluto. La reazione avviene abbastanza energicamente ed è bene raffreddare con ghiaccio e di aggiungere il cloruro acido a goccia a goccia, agitando sempre. Dopo il riposo di una notte si tratta prima con ghiaccio e si aspetta che la massa formatasi si disaggreghi; si distilla poi l'etere ed infine si esaurisce il prodotto residuale con acqua bollente.

Nelle prime porzioni si separa col raffreddamento un prodotto cristallizzato piuttosto oscuro, mentre è giallo verdino nelle successive. Per purificarlo conviene discioglierlo nel benzolo e farlo bollire per qualche tempo con carbone animale. Dal benzolo filtrato, concentrato per distillazione, si separa colorato in giallo citrino, più chiaro del dipirroile.

È solubile nella benzina, nell'acido acetico, meglio nell'etere etilico e nell'alcool. A caldo si scioglie nell'acqua, ed è poco solubile in ligroina, molto meno ancora in etere di petrolio.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,2092: CO_2 gr. 0,4912; H_2O gr. 0,0956.

Sostanza impiegata gr. 0,1346: N cc. 16,50 a 15° di temperatura e 762 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{11}H_{10}O_2N_2$: C 65,29 ; H 4,98 ; N 13,88

Trovato $^0/_0$: C 65,36 ; H 5,10 ; N 14,02

La formola grezza $C_{11}H_{10}O_2N_2$, corrispondente a quella dell'α . α . dipirril-β-β-propandione; ci venne confermata anche dalla determinazione del peso molecolare eseguita crioscopicamente, impiegando come solvente l'acido acetico:

	Concentrazione	Abbassamento	PM Trovato	PM Calcolato
1)	gr. 0.9615	0°,185	202.69	202,16
2)	» 1,3641	0°.254	209,44	»
3)	» 2,0010	0°,357	218,65	»

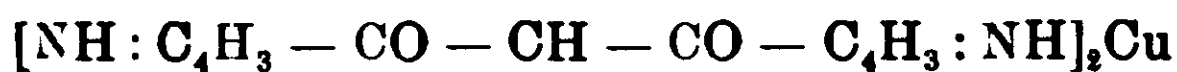
Per le sue proprietà di diohetone 1-3, il dipirroilmetano si scioglie come abbiamo ricordato, negli idrati alcalini e riprecipita inalterato con gli acidi; nei carbonati si scioglie un po' più difficilmente.

La sua soluzione alcoolica satura a freddo dà poi le seguenti reazioni:

Con *cloruro ferrico*, colorazione verde intensa, che si conserva come tale anche diluendo con molta acqua.

Estraendo con cloroformio, questo assume una tinta rossa.

Con *acetato di rame* si forma prima una colorazione gialla e poi un precipitato che aumenta di molto per aggiunta successiva di acqua. Questo derivato ramico è poco solubile in cloroformio. meno in alcool assoluto, meno ancora in benzolo. Nell'acqua a freddo è insolubile; a caldo vi si discioglie sufficientemente ma si decompone in parte. Ne abbiamo voluto eseguire una determinazione di rame ed abbiamo ottenuto dei numeri che si avvicinano per la formula:

$$[NH : C_4H_3 - CO - \underset{|}{CH} - CO - C_4H_3 : NH]_2Cu$$

Sostanza impiegata gr. 0,1042: CuO gr. 0,0175.

Calcolato per $C_{22}H_{18}O_4N_4Cu$: Cu 13,64; Trovato %: Cu 13,43.

Con *nitrato d'argento* sia dalla soluzione alcoolica del chetone. che da quella in acqua bollente non si ha nessun precipitato; aggiungendo invece alla soluzione in acqua calda, dopo il nitrato di argento, una goccia di ammoniaca si ottiene un abbondante precipitato, caseoso, colorato prima in giallo citrino, e poco dopo in rosso mattone. Questo comportamento è identico non solo a quello dell'omologo inferiore, il dipirroile, ma anche a tutti gli alchilpirrilchetoni che uno di noi [1] ha avuto occasione di descrivere. per cui è da ritenersi che siano stati sostituiti gli alogeni imminici.

[1] Oddo, Berichte, 43, 1012 (1910); Gazz. chim. it. 50, II, 353 (1910); 41, I, 248 (1911).

Lavato per bene con acqua ed asciugato nel vuoto su acido solforico, al riparo della luce, diede all'analisi i seguenti risultati.

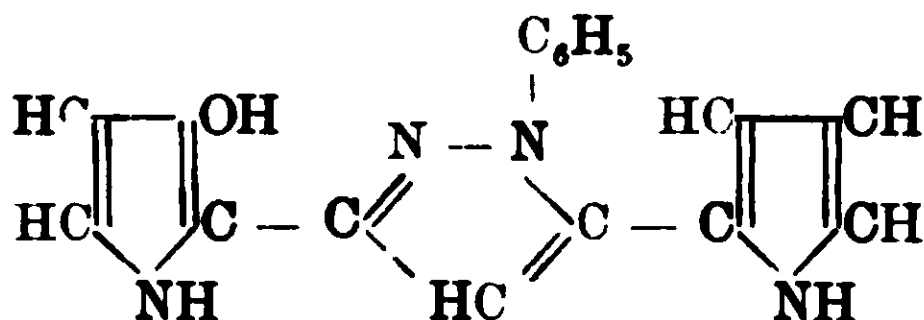
Sostanza impiegata: gr. 0,1378: Ag gr. 0,0896.

Calcolato per NAg: $C_4H_3 . CO\ CH_2 . CO . C_4H_3$: NAg: Ag 51.88

Trovato %: Ag 51,50

Il dipirroilmetano-argentico è solubile in eccesso di ammoniaca.

1-Fenil-3.5-dipirrilpirazolo:

```
                         C6H5
                          |
HC——COH          N — N          HC——CH
HC   C — C//       \C — C    CH
  \ /       \      //     \ /
  NH          HC          NH
```

Alla soluzione alcoolica di gr. 0,9 di dichetone abbiamo aggiunto dell'acetato di fenilidrazina nel rapporto di una molecola del primo per una e mezza del secondo, ed abbiamo riscaldato per qualche tempo. Per raffreddamento ed evaporazione del solvente si ottiene un prodotto bruno, attaccaticcio, che dopo qualche giorno si trasforma in una massa dura, microcristallina.

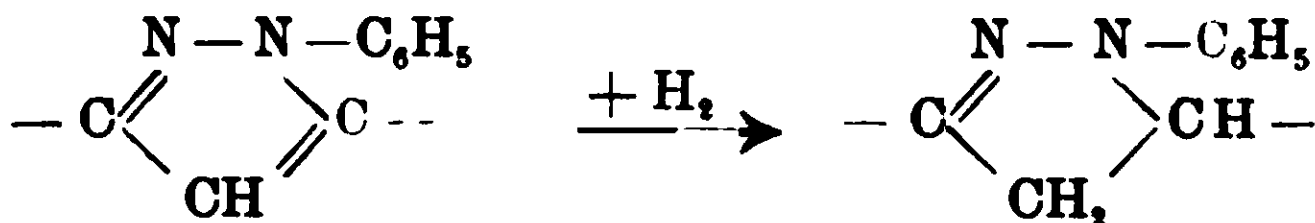
Cristallizzata da un miscuglio di benzolo e ligroina si ottiene colorata in giallo pallido fondente intorno a 166° con decomposizione.

Sostanza impiegata gr. 0,1380: N cc. 24,50 a 20° e 761 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{17}\ H_{14}\ N_4$: N 20,45

Trovato %: N 20,24

Per azione del sodio sulla soluzione alcoolica si trasforma in un derivato pirazolinico:

```
   N — N — C6H5                    N — N — C6H5
— C//      \C --     + H2 →     — C//      \CH —
    \      //                       \      /
      CH                              CH2
```

ed è da ritenersi che nell'idrogenazione, vengano attaccati anche i due nuclei pirrolici per trasformarsi in quelli della pirrolina o della pirrolidina. Facendo agire infatti il sodio per breve tempo sulla soluzione alcoolica, il prodotto di partenza che pure ha subito una modificazione non dà la caratteristica reazione delle pirazoline (Knorr); insistendo invece a lungo nell'idrogenazione ed operando

a caldo, anche il nucleo pirazolico s'idrogena e si ottiene allora in modo molto marcato la suddetta reazione.

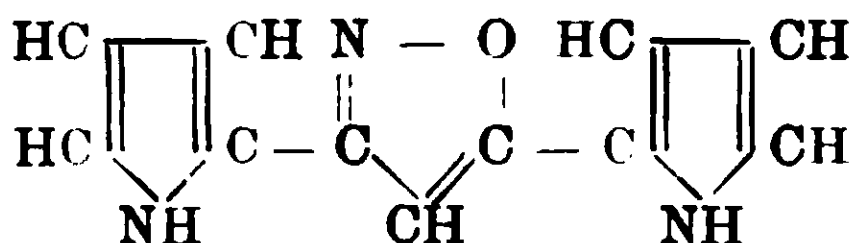
L'operazione venne eseguita su pochi centigrammi di sostanza, e la soluzione solforica del prodotto di trasformazione acquista già dopo poco tempo. per semplice azione dell'ossigeno atmosferico, un bel colore rosso granata Per azione di altri ossidanti si hanno le seguenti gradazioni:

Con *nitrito sodico* in soluzione molto diluita, si colora in rosso pavonazzo.

Con *bicromato sodico* si ha pure un rosso pavonazzo. ma tendente al bleu.

Con *cloruro ferrico* il colorico rosso vira maggiormente al bleu.

Dipirrilisosazolo *(3-5-Dipirrilosazolo-12).*

```
HC ┌──┐ CH  N — O  HC ┌──┐ CH
   ‖  ‖     ‖   |     ‖  ‖
HC ‖  ‖ C — C   C — C ‖  ‖ CH
    \/       \ //      \/
    NH        CH       NH
```

Questo corpo l'abbiamo ottenuto facendo agire sulla soluzione alcoolica di gr. 0,6 di dipirroilmetano una molecola e mezza di cloridrato d'idrossilammina e di carbonato sodico secco. disciolti nella quantità di acqua appena sufficiente per scioglierli. Dopo aver fatto bollire a ricadere per circa 20 ore, distillando la maggior parte dell'alcool si ottiene un deposito solido che venne prima cristallizzato da un miscuglio di alcool e benzina in presenza di carbone animale e poi lavato con qualche goccia di etere acetico. Si ottiene così giallognolo ed a p. di f. vicino a 167°.

E' solubile in alcool, etere etilico, meno in benzolo; molto poco solubile in ligroina ed etere di petrolio.

Gr. 0,1008 di sost. diedero cc. 19,00 di N a 21° e 755 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{11}H_9ON_3$: N 21,20; Trovato %: N 21,10.

Ha proprietà debolmente basiche: in acido cloridrido diluito è molto poco solubile, un po' più nel concentrato. La soluzione cloridrica diluita s'intorbida per aggiunta di ammoniaca: con $PtCl_4$ e con $AuCl_3$ si ottiene appena un intorbidamento solo dopo qualche tempo.

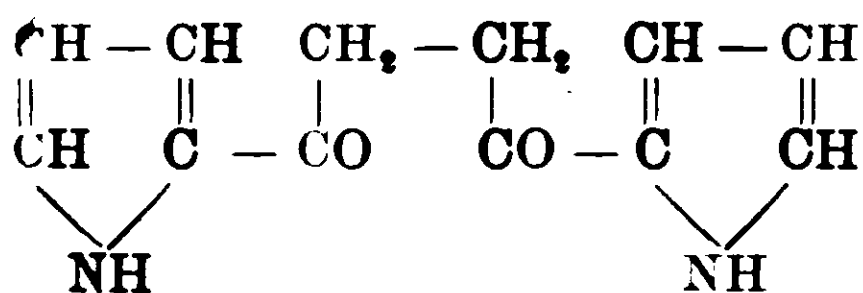
Azione degli idrati alcalini sul dipirroilmetano.

Gr. 1 di dipirroilmetano vennero sciolti in quanto basta d'idrato potassico al 40 %, e messi a bollire a ricadere per circa due ore. La soluzione dapprima di color giallo vivo si trasforma a poco a poco in giallo più chiaro.

Col raffreddamento si separano dei cristalli aghiformi che filtrati e cristallizzati dall'acqua fondono a 89-90° che è il p. di f. del pirrilmetilchetone: $CO_3 . CH . C_4H_3 : NH$. Si combina con la fenilidrazina per dare l'idrazone fondente a 146°.

Il liquido filtrato acidificato con acido solforico diluito ed estratto ripetutamente con etere dà per evaporazione del solvente un deposito cristallino, il cui p. f. corrisponde a quello dell'acido α-pirrolcarbonico C_4H_3 (COOH): NH (186° in tubetti chiusi e 192° in tubi aperti). Esso dà inoltre la reazione col cloruro ferrico, descritta ultimamente da E. Fischer e D. D. van Slyke [1].

Dipirroiletano — *α-α-Dipirril-γ-γ-butandione.*

```
CH — CH   CH₂ — CH₂   CH — CH
||   ||   |      |    ||   ||
CH   C — CO      CO — C    CH
  \ /                  \ /
  NH                   NH
```

L'operazione viene condotta come per la preparazione del dipirroilmetano, solo che è necessario un raffreddamento maggiore perchè la reazione fra il cloruro di succinile e il magnesilpirrolo si compia regolarmente.

Dopo aver lasciato in riposo il prodotto formatosi per circa 12 ore, si tratta anche in questo caso con ghiaccio, si distilla l'etere e si esaurisce il prodotto residuale ripetutamente con acqua. Si ottiene così un prodotto cristallino, oscuro nelle prime porzioni, che viene prima cristallizzato da un miscuglio di acqua e poco alcool in presenza di carbone animale e poi dal benzolo. La soluzione benzenica, concentrata per distillazione, lascia separare delle foglie molto leggere di un bel bianco-argenteo, con lucentezza madreperlacea. Fondono a 234°-235° con decomposizione.

(1) Berichte, 44, 3166 (1911).

Sostanza impiegata gr. 0,1070: CO_2 gr. 0.2621; H_2O gr. 0,0574.

Sostanza impiedata gr. 0.1700: N co. 19,84 a 21° e 755 mm.

Calcolato per $C_{12}H_{12}O_2N_2$: C 66,62; H 5,59; N 12,96.

Trovato %: C 66,81; H 5.96; N 13.13.

Una determinazione di peso molecolare crioscopicamente, usando come solvente l'acido acetico ha dato i seguenti numeri:

	C		P. M. Trovato	P. M. Calcolato
gr.	0,284	0°,049	226,00	216.17

Fare altre concentrazioni noa è stato possibile per la pooa solubilità del dipirroiletano in detto solvente. la generale anche negli altri comuni solventi è poco solubile: etere etilico benzolo, alcool; in ligroina ed in etere è insolubile o quasi. Non si scioglie anche come abbiamo ricordato negli idrati alcalini a freddo; a caldo vi si discioglie e riprecipita per raffreddamento inalterato.

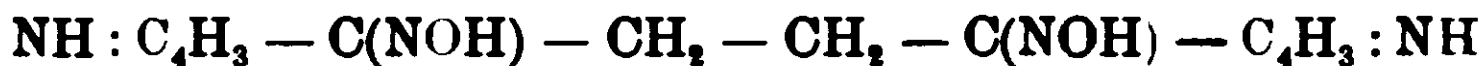
Analogamente ai suoi omologhi inferiori fornisce un derivato argentico per aggiunta, alla sua soluzione in acqua bollente, di nitrato di argento e di una goccia di ammoniaca. Appena precipitato è bianco sporco; poco dopo diventa grigio-oscuro.

Riscaldando il dipirroiletano con soluzione alcoolica di ammoniaca in tubo chiuso a 140°-150°. rimane nella massima parte inalterato riscaldando per sole quattro ore. Per avere una trasformazione quasi completa è necessario un riscaldamento di almeno dieci ore. In questo modo si ottiene un liquido bruno che porta in sospensione pooa sostanza polverulenta nera con un p. di f. difficile a stabilirsi La porzione restante si deposita per evaporazione del solvente.

Si discioglie quasi completamente nell'etere acetico a oaldo; aggiungendo alla soluzione filtrata della ligroina fino ad intorbidamento permanente e poi portata di nuovo all'ebollizione, il liquido limpido dopo qualche giorno lascia un deposito cristallino che non è ancora evidentemente esente di dipirroiletano, come ci ha mostrato una determinazione di azoto.

La piccola quantirà intanto del prodotto a oui si era arrivati non ci ha permesso un ulteriore esame. ciò ohe oeroheremo di fare appena avremo a disposizione del nuovo dipirroiletano.

Dipirroiletanodiossima.

$$NH : C_4H_3 - C(NOH) - CH_2 - CH_2 - C(NOH) - C_4H_3 : NH$$

L'abbiamo preparata facendo bollire a ricadere per circa 20 ore la soluzione alcoolica concentrata di gr. 0.5 di dipirroiletano con nn eccesso di cloridrato di idrossilammina e dell'equivalente quantità di carbonato sodico secco, tutti e due in soluzione acquosa pure concentrata. Eliminando successivamente la maggior parte dell'alcool si ottiene una polvere quasi bianca, microcristallina, solubile in alcool, benzolo. meno in ligroina ed etere di petrolio. A caldo si scioglie facilmente nell'acqua e purificata da questo solvente si decompone verso i 175°.

Sostanza impiegata gr. 0,1531 : N cc. 30,48 a 20° e 750° mm.

Calcolato per $C_{12}H_{14}O_2N_4$: N 22,76 ; trovato %: N 22.44 .

Dipirroilmonossima.

$$NH : C_4H_3 . C(NOH) - CO . C_4H_3 : N .$$

Del dipirroile, uno di noi [1] ha già descritto alcuni derivati. quali l'osazone. il derivato argenteo ed una dipirrilchinossalina, che assieme ai prodotti ottenuti dall'ossidazione. hanno confermato la costituzione assegnata al nuovo dichetone.

L'azione dell'idrossilammina su questo composto presenta un interesse speciale per i fenomeni di stereoisomeria dell'azoto che possono offrirsi analogamente con quanto avviene col dibenzoile di costituzione analoga. e di cui si conoscono due monossime e tre modificazioni isomeriche della diossima.

Noi ci siamo occupati finora di ottenere la monossima, e l'abbiamo preparata mettendo a ricadere per 12 ore la soluzione alcoolica di gr. 1 di dichetone, aggiunta di cloridrato di idrossilammina e di carbonato sodico in rapporto di 1 mol. di dichetone per 1 mol. e mezzo di cloridrato e dell'equivalente quantità di carbonato alcalino. Con l'ebollizione, la soluzione da gialla diventa verde-oscura, e distillando in seguito l'alcool fino a metà volume si ottengono dei piccoli cristalli giallo-pallidi che cristallizzati dalla benzina fondono a 147°.

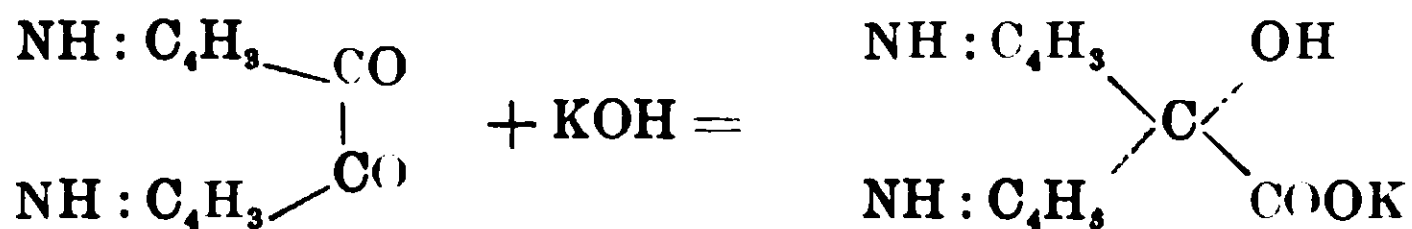
[1] L. c.

Sostanza impiegata gr. 0,2086 : N cc. 38,20 a 19° e 757 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{10}H_9N_3O_3$: N 20,69 ; trovato %: N 20.86 .

La dipirroilmonossima è solubile in a cool, meno in benzolo, solubile facilmente in etere etilico ed in acetone; pochissimo solubile sia in ligroina che in etere di petrolio. Bollita con acido cloridrico fumante rigenera il dipirroile; in soluzione nell'alcool assoluto rimane inalterata anche riscaldando in tubo chiuso fino a 120°. L'α-monossima del dibenzoile invece riscaldata in tubo chiuso con alcool anidro si trasforma di già nell'isomero γ a 100°.

Fra le reazioni infine che abbiamo voluto tentare col dipirroile, ricordiamo l'azione degli alcali che con meccanismo analogo a quello che si ha per il benzile avrebbe dovuto condurci al seguente assiacido:

$$\begin{matrix} NH:C_4H_3-CO \\ | \\ NH:C_4H_3-CO \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} NH:C_4H_3 \\ \\ NH:C_4H_3 \end{matrix} \!\!>C<\!\! \begin{matrix} OH \\ \\ COOK \end{matrix}$$

Da ripetute esperienze abbiamo invece notato una grande resistenza del dipirroile verso gli alcali anche concentrati ed in soluzione alcoolica. Esso resiste anche all'azione della potassa fondente, o in tubo chiuso alla temperatura di 140°-150°. Non abbiamo poi nemmeno trascurato l'idrogenazione del dipirroile, che aprirebbe una nuova serie di importanti prodotti che farebbero riscontro alla benzoina e alle idrobenzoine stereoisomere; ma l'idrogenazione contemporanea dei due nuclei pirrolici richiede di poter lavorare su quantità più grandi di prodotto di quelle da noi usate finora.

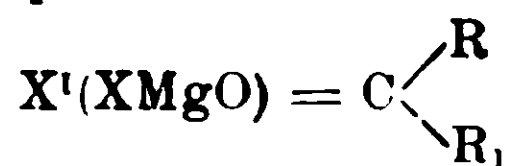
Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università, giugno 1912.

Sintesi nel gruppo del pirrolo.
Nota VI: Azione delle anidridi organiche sul magnesilpirrolo [1]

di BERNARDO ODDO e CESARINA DAINOTTI.

(Giunta il 19 giugno 1912).

Precedentemente uno di noi [2] ha mostrato che l'azione dei cloruri acidi sul magnesilpirrolo non conduce a carbinoli terziari, come era da prevedere per analogia con i comuni magnesioderivati, bensì a prodotti chetonici, ed ha spiegato la facilità di sostituzione del magnesile con un acile per la presenza del doppio legame fra l'ossigeno ed il carbonio $O{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{=}X$, per cui in un primo tempo si ottengono dei prodotti di addizione:

$$X^{1}(XMgO) = C\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown R_1\end{matrix}$$

e solo in seguito si ha eliminazione della parte minerale e l'unione dei due residui organici. Sostituendo al radicale $-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{=}O$, il gruppo $-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{C}}{=}O$ degli esteri clorocarbonici, il meccanismo rimane identico, come ha mostrato la sintesi diretta degli esteri dell'acido α-pirrolcarbonico [3], e degli acidi indol- e metilindol-carbonici [4].

Siamo stati quindi indotti a vedere se le anidridi organiche che presentano lo stesso aggruppamento $-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{=}O$ dei cloruri acidi, potessero anch'esse condurre col magnesilpirrolo, a differenza che con gli altri composti organomagnesiaci, anzichè a degli alcooli terziari, a dei chetoni secondo un'equazione analoga:

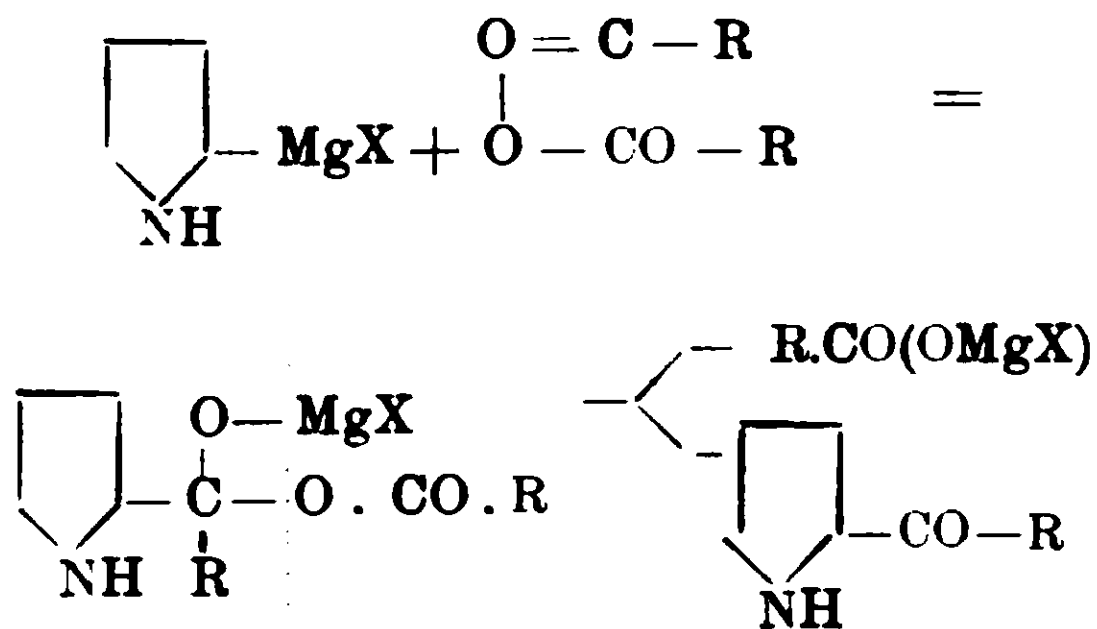
[1] Seguendo la nomenclatura introdotta nella precedente nota, col nome di *magnesilpirrolo* intendiamo l'alogeno-magnesiopirrolo, e con quello di *magnesile* il gruppo — MgX.

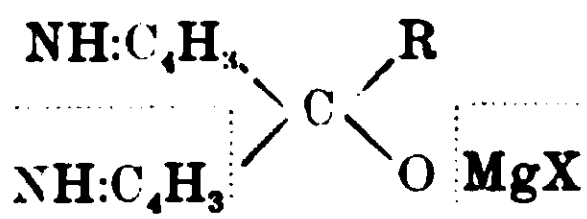
[2] B. Oddo, Gazz. Chim. It., 40, II, 353, 1910; id. 40, I. 255 1911.

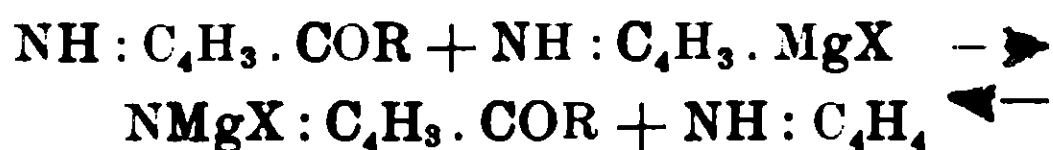
[3] Oddo. Gazz. Chim. It. 39, I, 694 1909. Degli esteri dell'ac. α-pirrolcarbonico uno di noi (Oddo) assieme ad A. Moschini, ha già preparato parecchi termini nuovi per condensazione dei magnesilpirrolo con gli esteri clorocarbonici. Verranno comunicati prossimamente.

[4] Gazz. Chim. It. 41, I, 234 1911; id. 43, I, 361 (1912).

$$\text{(pirrolo)}-MgX + \begin{array}{l} O = C - R \\ | \\ O - CO - R \end{array} =$$

$$\text{(pirrolo)}-\begin{array}{l} O - MgX \\ C - O . CO . R \\ R \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} R.CO(OMgX) \\ \text{(pirrolo)} - CO - R \end{array}$$

Le nostre previsioni sono state confermate dall'esperienza. ed an che impiegando per una molecola di anidride due molecole di ma gnesilpirrolo non si arriva al composto:

$$\begin{array}{l} NH:C_4H_3 \\ NH:C_4H_3 \end{array} > C < \begin{array}{l} R \\ O\,MgX \end{array}$$

che per azione dell'acqua darebbe un carbinolo, ma sempre al chetone corrispondente. e del pirrolo si riottiene inalterato. Si riottiene in parte dei pirrolo inalterato, o perchè si ripristina socondo il taglio segnato nella precedente formola, o ciò che è più probabile. in seguito ad uno stato di equilibrio, susseguente alla formazione del chetone:

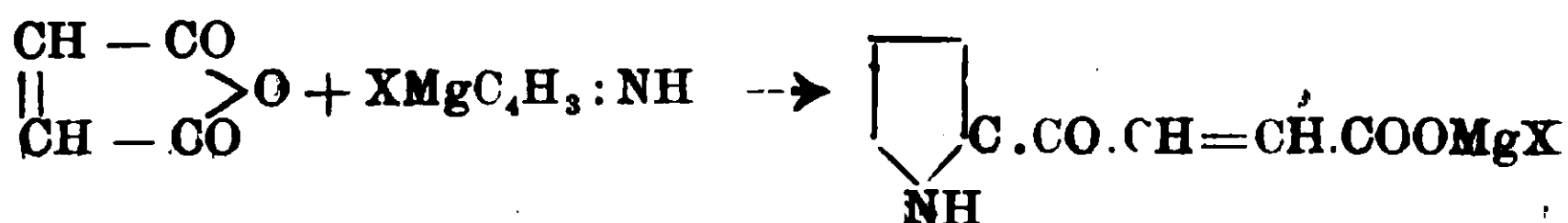
$$NH : C_4H_3 . COR + NH : C_4H_3 . MgX \rightleftarrows NMgX : C_4H_3 . COR + NH : C_4H_4$$

equilibrio che viene determinato dalla presenza dell'idrogeno imidico dei nuclei pirrolici.

Rimane a vedere se si può arrivare a dei carbinoli terziarî impiegando un eccesso di magnesilpirrolo: ciò che ci ripromettiamo di fare su larga scala appena avremo completato lo studio dell'azione diretta dei chetoni e delle aldeidi su detto composto magnesiaco.

Degno di nota. per la parte pratica, è che impiegando le anidridi acide, il rendimento in acilpirroli è ancora superiore a quello che si ottiene con i cloruri: con questo uno di noi era arrivato ad avere il 50-60 % con i cloruri alifatici, l'80 % con gli aromatici. Con l'anidride acetica abbiamo ottenuto invece il 78 %, e con l'anidride benzoica il 93 % rendimenti ohe assieme alla semplicità

dei processo riescono veramente sorprendenti se si pensa alle difficoltà e ai rendimenti scarsi cha si erano ottenuti per i pochi termini di cui si era tentata la preparazione, facendo agire direttamente le anidridi acide o sul pirrolo o sul suo derivato potassico.

La possibilità di sostituzione delle anidridi ai cloruri acidi presenta inoltre il vantaggio di poter estendere la reazione a prodotti i cui rispettivi cloruri o si ottengono difficilmente o non sono stati ancora preparati, e lascia prevedere impiegando anidridi cicliche sature e non sature, la formazione di acidi chetonici per semplice reazione di addizione:

$$\begin{matrix} CH - CO \\ \| \quad\quad > O \\ CH - CO \end{matrix} + XMgC_4H_3:NH \longrightarrow \begin{matrix} \square \\ \diagdown\diagup \\ NH \end{matrix} C.CO.CH{=}CH.COOMgX$$

Magnesilpirrolo ed anidride acetica.

Gr. 10 di anidride acetica (1 mol.) distillata sul momento, vennero aggiunti poco a poco in soluzione nell'etere anidro sulla soluzione pura eterea di 1 mol. di magnesilpirrolo, raffreddato con ghiaccio e ottenuto precedentemente da gr. 16 di C_2H_5J, gr. 3 di Mg e gr. 6 di pirrolo. Ogni goccia di anidride dà luogo alla formazione di un torbido giallo che prima si discioglie, poi precipita al fondo del recipiente trasformandosi in una massa rossa nerastra semifluida. Si agita per bene per qualche minuto e poi si riscalda a ricadere, per circa due ore. Scomponendo in seguito con ghiaccio e distillato l'etere rimane in sospensione nell'acqua, che ha reazione debolmente alcalina, una sostanza oleosa che frazionata per distillazione a vapor d'acqua risulta costituita da poche gocce di pirrolo e da un liquido oleoso il quale non tarda a rapprendersi in una bella sostanza cristallina bianca che cristallizzata dall'acqua presenta il p. di f. di 90°. Dalle acque madri alcaline per estrazione con etere si ottiene un'altra piccola porzione della stessa sostanza, e da queste acque acidificate si può estrarre dell'acido acetico che si doveva formare secondo l'equazione riportata.

Il p. f. di 90° corrisponde a quello del *pirrilmetilchetone:*

$$CH_3, CO . C_4H_3 : NH .$$

Coincide anche il p. di eboll.: 218° a pressione ordinaria, e dà facilmente il derivato argentico all'idrogeno imidico per aggiunta

alla soluzione acquosa bollente di nitrato d'argento e di qualche goccia di ammoniaca.

Gr. 0,3044 di sost. asciugata nel vuoto su acido solforico diedero gr. 0,1520 di Ag.

Calcolato per $C_4H_3(COCH_3)$: NAg 50,00; Trovato %: Ag 49,93.

Impiegando, come abbiamo già ricordato, per una molecola di anidride acetica due molecole di magnesilpirrolo si ripristina del pirrolo che si può separare dell'acetilpirrolo frazionando per distillazione a vapor d'acqua.

Magnesil-pirrolo ed anidride benzoica.

Operando come nella preparazione precedente, abbiamo aggiunto al derivato magnesiaco, a poco a poco ed agitando, l'anidride benzoica pura, disciolta in etere anidro.

Ad ogni goccia si forma un torbido bianco-giallognolo, si ha lieve sviluppo di calore, ed in definitiva dopo il riscaldamento per due ore un precipitato nerastro attaccato al fondo del recipiente. Si tratta con ghiaccio, poi si distilla l'etere e le acque residuali a reazione debolmente alcalina, per trattenere l'acido benzoico formatosi, si liberano eventualmente dal pirrolo per distillazione a vapor d'acqua. Rimane un prodotto oleoso che per ripetuti trattamenti con acqua calda si trasforma in una sostanza aghiforme, disposta a ciuffi. Basta una seconda cristallizzazione dall'acqua per averlo perfettamente puro a p. f. 79°.

Sostanza impiegata gr. 0,2702: N cc. 19,26 a 18° e 752 mm di pressione.

Calcolato per $C_{11}H_9ON$: N 8.18; trovato %: N 8,10.

Il punto di fusione, come la determinazione di azoto, corrispondono all'*α-pirrilfenilchetone*:

$$C_6H_5 . CO . C_4H_3 : NH$$

identico quindi al prodotto ottenuto da uno di noi dall'azione del cloruro di benzoile sul magnesilpirrolo.

Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università, giugno 1912.

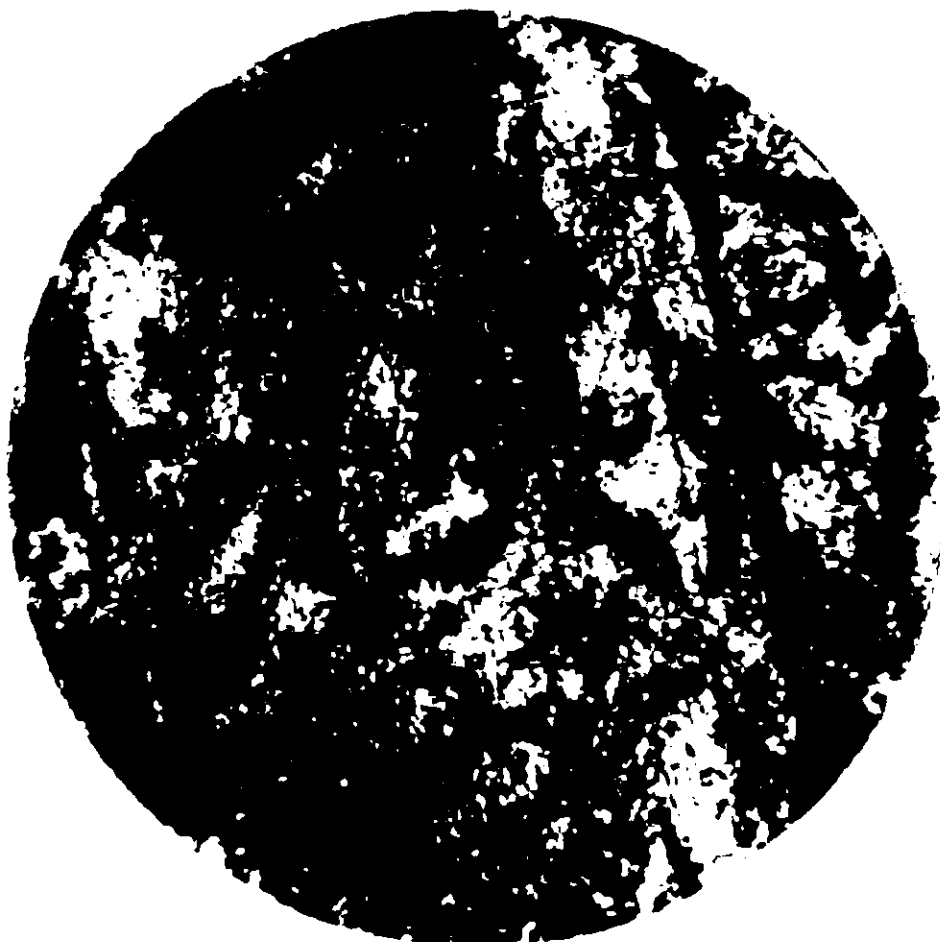
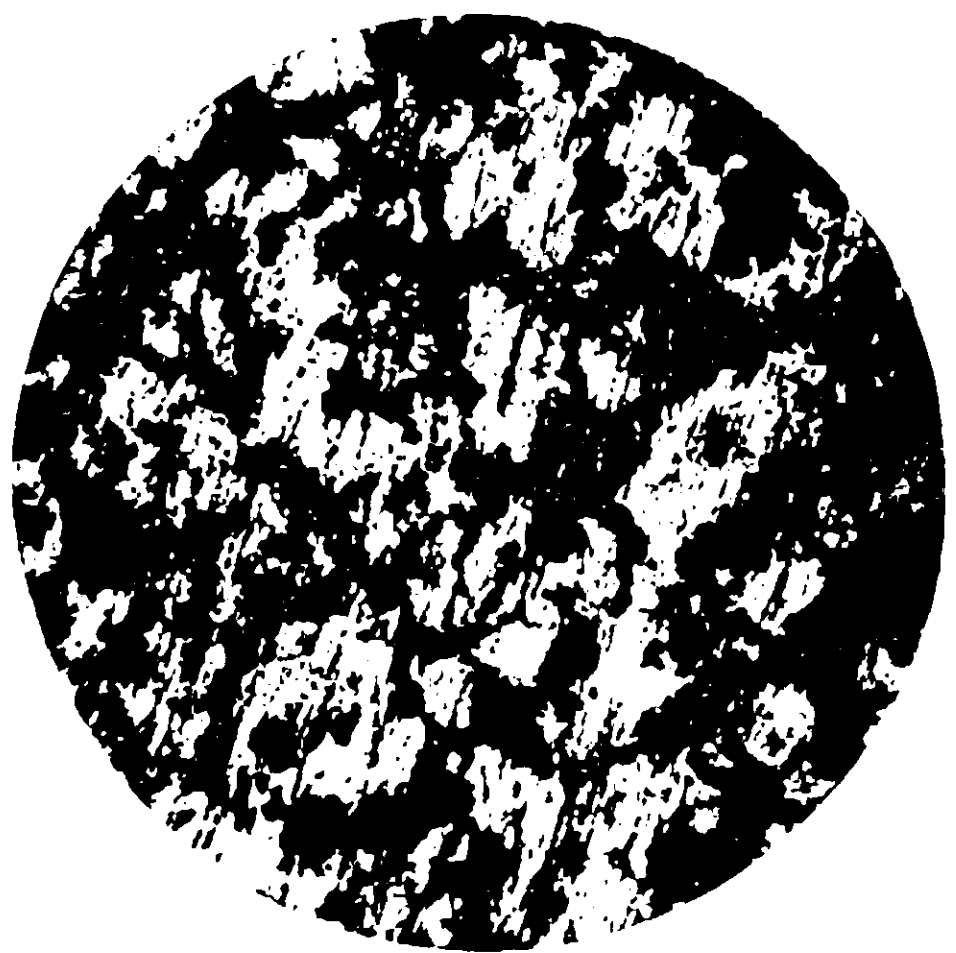
Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39.

Nr. 11 FIG. 71. × 170

Nr. 8 FIG. 72. × 170

Nr. 249 FIG. 73. × 170

Nr. 47 FIG. 74. × 170

Nr. 191 FIG. 75. × 170

Nr. 202 FIG. 76. × 170

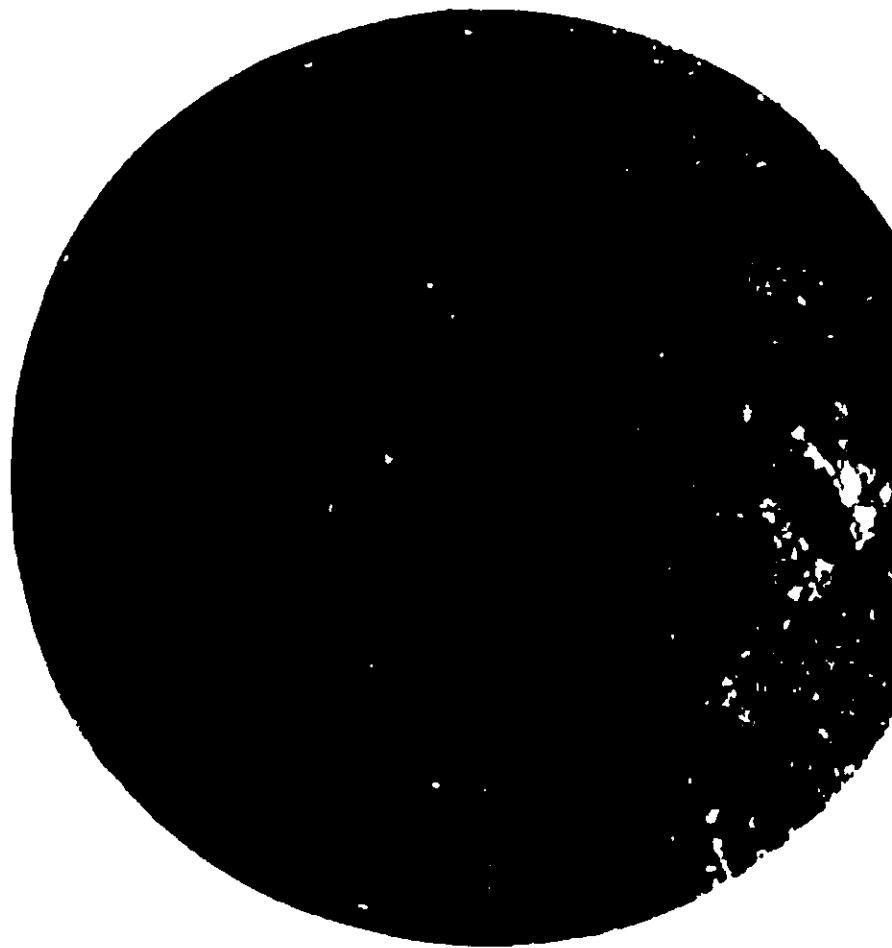
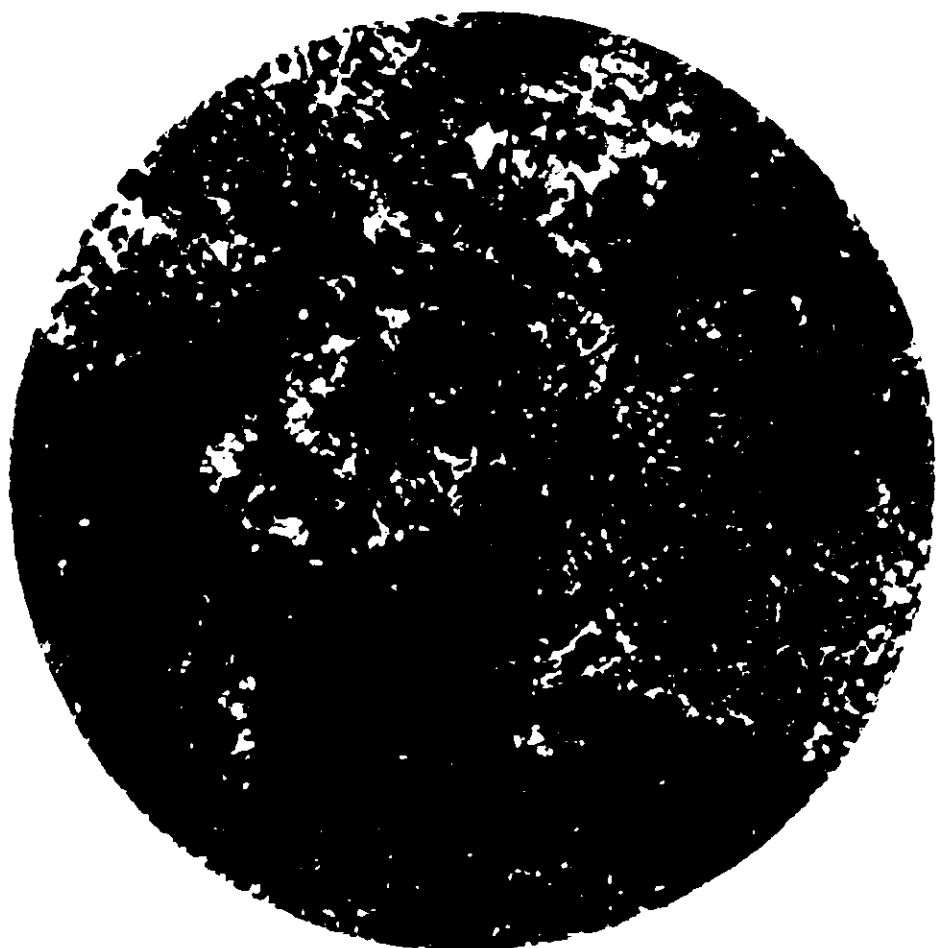
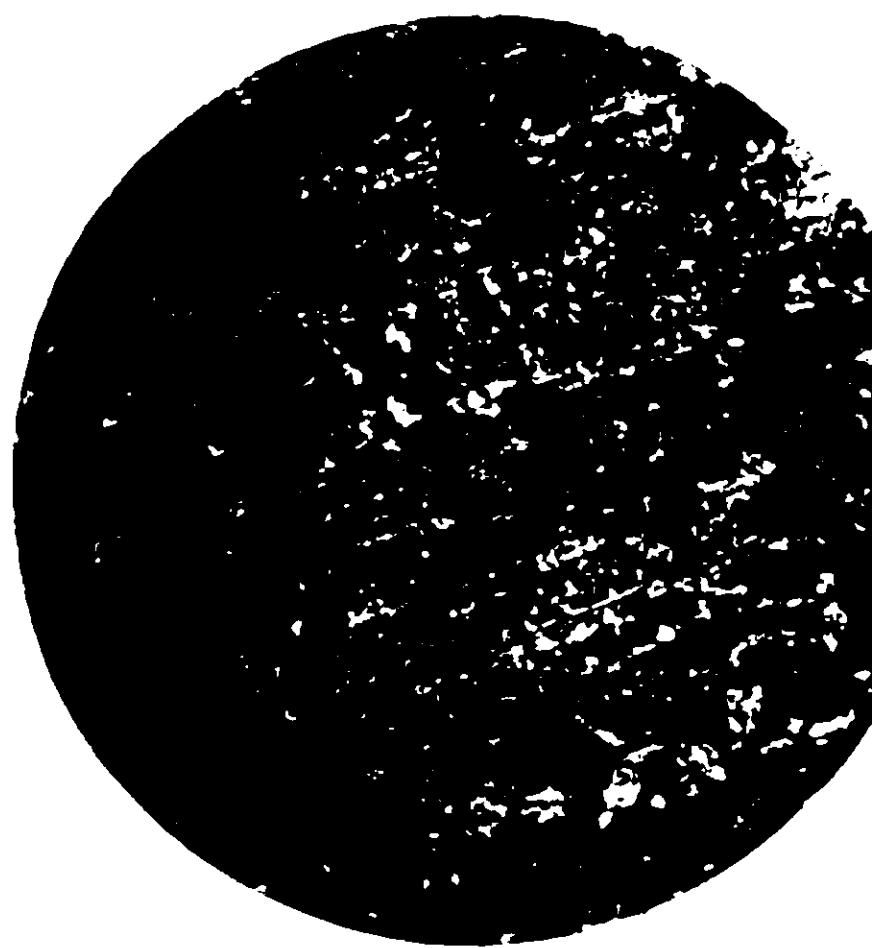
Nr. 155 FIG. 77. × 170

Nr. 70 FIG. 78. × 170

Nr. 80 FIG. 79. × 170

Nr. 340 FIG. 80. × 170

FIG. 81. × 170

FIG. 82. × 180

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XLII - VOLUME XLII - 1912

PARTE SECONDA

ROMA

PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XLII

PARTE SECONDA

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 17 febbraio 1912)

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 31 agosto 1912).

FASCICOLO III.

(Pubblicato il 9 ottobre 1912).

FASCICOLO IV e V.

(Pubblicato il 9 novembre 1912).

FASCICOLO VI.

(Pubblicato il 14 dicembre 1912).

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Il sistema Sb_2S_3-SnS.

Nota di N. PARRAVANO e P. DE CESARIS

(*Giunta il 21 aprile 1912.*)

Sono stati preparati numerosi solfoantimoniti [1], e parecchi ne esistono anche in natura [2].

Alcuni solfoantimoniti di Cu, Ag e Pb sono stati preparati da Sommerlad [3] scaldando il trisolfuro di antimonio con i cloruri dei rispettivi metalli, o fondendo assieme i due solfuri; ma, al solito, le uniche caratteristiche di cui questo autore si è servito per stabilire la natura di individui chimici definiti dei suoi prodotti sono l'analisi chimica ed il peso specifico. Per definire perciò la composizione dei solfosali che possono originarsi dalle miscele fuse delle rispettive coppie di solfuri, abbiamo voluto studiarne i diagrammi di fusione.

Riferiamo in questa nota le esperienze sulla coppia Sb_2S_3–SnS. Abbiamo in corso ricerche sopra altre coppie sulle quali riferiremo prossimamente [4].

(1) Pouget, Ann. Chim. Phys. [7] *18*, 508 (1899).
(2) Groth, Chemische Krystallographie. Zweiter Teil, 760 (1908).
(3) Zeit. Anorg. Ch. *15*, 173 (1897); id. *18*, 420 (1898).
(4) Assieme alle ricerche che qui esponiamo avevamo portato a termine anche lo studio del sistema Sb_2S_3 — Ag_2S. Però nel primo fascicolo di aprile del Chem. Central. (I, 1088) sono comparsi i riassunti di due lavori di Jaeger e Jaeger e van Kloester sui solfoantimoniti di Ag e Pb pubblicati nei rendiconti dell' Accademia delle Scienze di Amsterdam. Non crediamo più opportumo perciò di far noto anche il nostro diagramma del sistema Sb_2S_3 - Ag_2S, tanto più che i nostri risultati concordano con quelli dell'autore olandese, e questi alla loro volta sono una conferma di quelli che aveva già ottenuti Pélabon, nel senso che dalle masse fuse si formano due composti stabili: $3Ag_2S . Sb_2S_3, Ag_2S . Sb_2S_3$.

I solfuri adoperati provenivano dalla casa Kahlbaum, ed erano stati ottenuti per precipitazione.

Il solfuro di antimonio conteneva 71,29 % di Sb — per Sb_2S_3 si calcola 71,40 — e fondeva a 545°. Pélabon assegna ad Sb_2S_3 il punto di fusione 555° (1); Guinchant e Chrétien lo trovano invece a 540° (2).

Il solfuro di stagno conteneva 72,99 % di stagno, mentre per SnS si calcola 78,77. Per eliminare l'eccesso di zolfo lo abbiamo fuso e mantenuto 10-15' a una temperatura di 900-950° in corrente di azoto. Si è così avuto un solfuro con 77,75 % di Sn e che fondeva a 850°. Biltz (3) che ha studiato il sistema Sn - S trova, d'accordo con Pélabon (4), 880° come punto di fusione di SnS. Questo valore di 880° vale però per una composizione del solfuro esattamente corrispondente alla formula SnS; esso si abbassa notevolmente per la presenza di un eccesso anche piccolo sia di metallo che di zolfo: cioè SnS rappresenta un massimo sulla curva di fusione del sistema Sn - S, analogamente ad altri solfuri, come Cu_2S (5), e a differenza di altri, come PbS, Ag_2S ed FeS (6), per i quali ultimi le esperienze non solo hanno dimostrato l'assenza di un massimo, ma non hanno dato neppure nessun appoggio sicuro a ritenere che nelle vicinanze di essi le relative curve di fusione presentino un gomito od un massimo coperto. Il nostro solfuro conteneva circa l'1 % di S in più rispetto ad SnS, ed a questo perciò è dovuto il punto di fusione più basso di 880°.

I solfuri in genere perdono facilmente solfo quando vengono fusi, e perciò non è sempre possibile ottenere senz'altro leghe corrispondenti esattamente alle formule dei composti, e mantenerle tali dopo fusione. Per questo noi dovevamo più che altro aver cura di sperimentare in modo che il rapporto tra lo zolfo e i due metalli, Sb ed Sn, si mantenesse nelle nostre misure quello che corrisponde alla composizione dei termini finali della serie di miscugli che abbiamo studiato. Infatti, nel caso di miscele di solfuri, più che con sistemi binari veri si ha a che fare con sezioni del diagramma nello spazio

(1) C. R. *136*, 1450 (1903).
(2) C. R. *138*, 1269 (1904).
(3) Zeit. Anorg. Ch. *59*, 284 (1908); id. *64*, 229 (1909).
(4) C. R. *142*, 1141 (1906).
(5) Friedrich, Metall. *5*, 23, 50 (1908).
(6) Friedrich, Metall. *5* 23, 50 (1908).

dei sistemi ternari due metalli e zolfo, passanti esse sezioni per punti dei sistemi binari limiti metallo - zolfo corrispondenti alle concentrazioni delle leghe che restano dopo fusione; e perciò solo se lo zolfo è presente esattamente nel rapporto che corrisponde ai termini limiti è giustificata la rappresentazione dei risultati nel piano, perchè altrimenti c'è bisogno della rappresentazione nello spazio.

Le esperienze sono state fatte col dispositivo più volte descritto. Tranne in tre esperienze, che più sotto indicheremo, sono stati adoperati sempre 30 gr. di miscuglio. La fusione ed il raffreddamento venivano fatti compiere in atmosfera di azoto.

La composizione delle masse fuse è stata stabilita per via analitica, tanto più che la fragilità del materiale ci ha permesso di triturare finemente i campioni, e di avere così dei saggi che rappresentavano bene la composizione media dei miscugli studiati, anche se nei diversi punti di essi la composizione fosse stata diversa per liquazione.

La separazione di antimonio da stagno è stata fatta col metodo di Henz [1]: l'antimonio fu dosato come Sb_2S_3 e lo stagno fu calcolato per differenza. Le composizioni così stabilite analiticamente differiscono solo di poco, al massimo 1-1,5 %, da quelle che si calcolano dalle quantità di Sb_2S_3 e di SnS fuse assieme.

I risultati delle esperienze sono riprodotti nella tabella:

[1] Zeit. Anorg. Ch. *37*, 56 (1903).

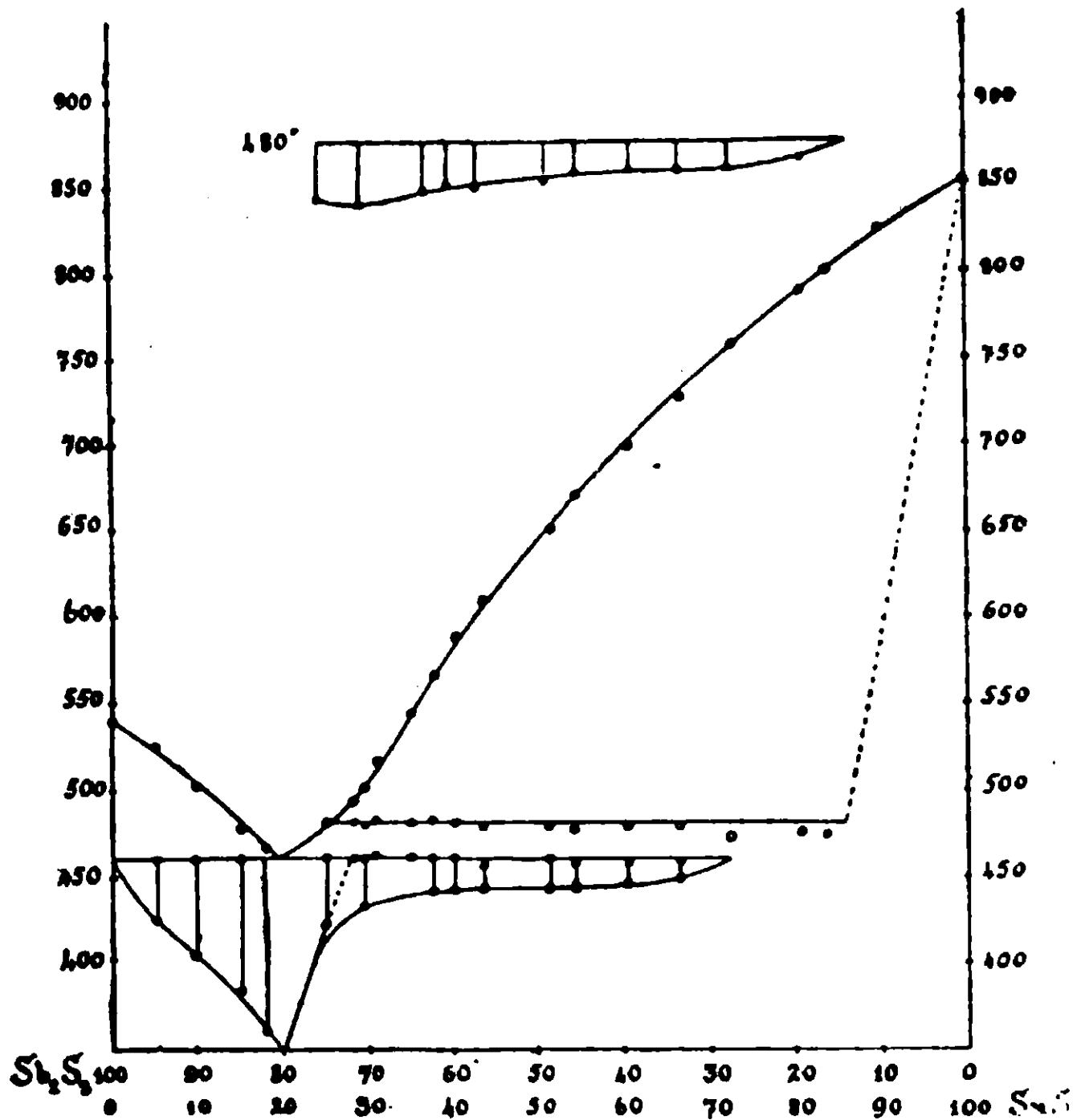
N. d'ordine	Comp. in % in peso		Temperature del 1° gomito	Temperat. di arresto		Tempi di arresto	
	Sb_2S_3	SnS		I	II	I	II
1	100,00	0	545°	—	—	—	—
2	95,00	5,00	528	—	460°	—	120"
3	89,20	10,80	500	—	466	—	150
4	85,00	15,00	485	—	460	—	225
5	81,80	18,20	—	—	470	—	300
6	75,00	25,00	485	—	460	90"	105
7	71,40	28,60	490	480°	460	—	—
8	70,43	29,57	500	480	460	105	75
9	69,15	30,85	518	485	465	—	—
10	65,24	34,76	545	485	465	—	—
11	62,69	37,31	568	481	458	75	60
12	60,10	39,90	590	480	460	60	60
13	56,60	43,40	612	480	450	60	30
14	48,60	51,40	650	474	460	75	45
15	45,20	54,80	674	470	455	60	45
16	39,56	60,44	694	480	462	45	45
17	33,15	66,85	725	474	458	60	30
18	27,20	72,80	760	466	—	45	—
19	19,62	80,38	790	470	—	30	—
20	16,66	83,34	800	470	—	—	—
21	10,64	89,36	830	—	—	—	—
22	0	100,00	850	—	—	—	—

Dei miscugli 2,4,6 si è determinata la curva di raffreddamento per controllo del diagramma quale risultava da tutto il resto delle esperienze, e siccome le temperature critiche trovate per essi si adattavano bene al decorso della curva di fusione calcolandone la composizione dalle quantità di solfuri fuse assieme, non ne abbiamo fatto l'analisi. Del resto, come si è detto, in tutte le altre esperienze la composizione trovata analiticamente e riportata nella tabella non differiva mai più dell'1-1,5 % da quella calcolata.

I miscugli contenenti da 0 a 20-22 % di SnS iniziano la solidificazione con sopraraffreddamento, ed hanno solo una temperatura iniziale ed una finale di solidificazione. I miscugli con più del 25 % di SnS iniziano invece la solidificazione senza sopraraffreddamento, e presentano due arresti nella caduta della temperatura, uno a circa 480° e uno a circa 460°: l'arresto a 480° si trova fino a una concentrazione di circa il 15 % di Sb_2S_3, mentre l'altro a 460° sparisce già a circa il 30 % di Sb_2S_3.

Ora i solfuri, anche se puri, solidificano in genere in un lungo intervallo di temperatura, cosa che può dipendere dal non essere essi, a differenza dei metalli, buoni conduttori del calore, in maniera che durante la solidificazione arriva al termometro meno calore di quello che questo cede all'esterno. È stato anche fatto osservare che possono influire nello stesso senso i centri di cristallizzazione, se pochi, la velocità di cristallizzazione, se piccola, e in ultimo anche i pori che si formano nelle masse fuse dei solfuri, i quali pori possono impedire un intimo contatto col termoelemento. Tutto questo potrebbe perciò indurre a ritenere che i due arresti a 480° e a 460° non siano dovuti in sostanza che ad una stessa reazione, cioè alla separazione di un eutettico $Sb_2S_3 + SnS$, come ha fatto Friedrich per il sistema FeS - ZnS [1]. Noi però riteniamo che così non sia nel nostro caso, e che i due arresti corrispondano invece a due reazioni diverse che si compiono nella massa solidificantesi, e questo per due ragioni: perchè essi sono sempre nettamente distinti, e perchè il tratto di curva corrispondente alla solidificazione dell'eutettico è continuo in tutti i miscugli da 0 a 25 % di SnS, e non sarebbe ragionevole ammettere che mentre da 0 a 25 % di SnS la solidificazione dell'eutettico si compie in modo continuo, dal 25 in su essa abbia luogo in due stadii.

(1) Metallur. *5*, 114 (1908).

Con i dati della tabella si è costruito il diagramma riprodotto nella figura.

Per quel che si è detto sopra, il tratto orizzontale a 480° corrisponde alla reazione di formazione di un composto tra cristalli di SnS separatisi per primi e il liquido che a quella temperatura è a contatto con essi. La composizione del composto non è però facile a stabilirsi, perchè il nuovo solido che si forma avvolge i cristalli di SnS e li sottrae alla reazione col liquido, il quale, invece di reagire a 480° fin che dovrebbe, continua a solidificare mentre la temperatura si abbassa a 460° dove cristallizza l'eutettico. Questo si deduce dai tempi di arresto a 480° e a 460°: a 480° il tempo di arresto è massimo fra il 25 e il 35 % di SnS, mentre, come è indicato nella figura, l'arresto a 460° sparisce solo verso il 70 %. Tra il 25 e il 35 % di SnS non c'è però modo di stabilire con precisione quale è la concentrazione a cui corrisponde il tempo massimo di arresto a 480°, non potendosi ricorrere all'artificio di mantenere a lungo i miscugli verso i 480°, per dar modo alla reazione di compiersi, perchè le esperienze con sostanze come i solfuri debbono essere fatte con una certa rapidità per la perdita di zolfo che essi subiscono se esposti a

lungo a temperature alte. Noi abbiamo voluto anche fare tre esperienze con miscugli di 50 gr. l'uno — e perciò i tempi di arresto non ne sono riportati nella tabella — e rispettivamente con 28.60, 30.85, 34.76 % di SnS, nella speranza di avere effetti termici più notevoli che ci permettessero di trarre conclusioni con maggiore sicurezza; ma la durata dell'arresto a 480° fu la stessa per tutte e tre le composizioni.

Pur non permettendoci però le nostre esperienze di stabilire esattamente la formula del composto, noi crediamo molto probabile per esso la formula $Sb_2S_3 . SnS = Sn(SbS_2)_2$ la quale richiede 30,97 % di SnS. Questo metasolfoantimonito di stagno verrebbe così a porsi a lato ai vari altri metasolfoantimoniti che si trovano in natura, ed ai quali abbiamo accennato in principio.

Dalla parte di Sb_2S_3 cristalli misti non esistono, o esistono solo a concentrazione molto piccola in SnS, perchè il miscuglio 2 con 95 % di Sb_2S_3 presenta ancora un arresto notevole della temperatura a 460°. Dalla parte del solfuro stannoso invece si separano cristalli misti che contengono fino a circa il 15 % di Sb_2S_3.

Abbiamo esaminato anche al microscopio la struttura dei masselli fusi senza però poterne ricavare elementi più conclusivi dei dati termici per la formula del composto.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Sul persolfato argentico.

Nota di G. A. BARBIERI

In una Nota sulle forme superiori di combinazione dell' argento pubblicata nel 1906 [1] e in un'altra sull'argento bivalente pubblicata nel 1907 [2] descrissi una serie di ricerche i cui risultati principali furono i seguenti:

1. Il cosidetto perossido di argento AgO o Ag_2O_2 è un ossido salificabile e non appartiene al tipo dell'acqua ossigenata. Esso non è quindi da considerarsi analogo al perossido di sodio, come riteneva Mendeleeff [3], ma all'ossido rameico.

(1) **Rendiconti Acc. Lincei, 1906, 1° sem., 508.**
(2) **Id., 1907, 2° sem., 72.**
(3) **Principes de Chimie Voi. II, 458.**

2. Il permanganato potassico in soluzione concentrata di potassa caustica ossida il protossido Ag_2O ad ossido argentico AgO riducendosi a manganato. La reazione è reversibile.

3. Il biossido di piombo e il tetrossido di bismuto ossidano a freddo le soluzioni fortemente nitriche di nitrato d'argento. Esse assumono il colore nero-seppia e le proprietà ossidanti delle soluzioni di AgO in acido nitrico concentrato.

4. Nell'elettrolisi di una soluzione satura di bicarbonato potassico con elettrodi di argento l'anodo passa in soluzione. Il liquido anodico, separato con diaframma poroso dal catodico, si colora intensamente in rosso cupo e acquista energiche proprietà ossidanti. Viene ridotto, e perciò decolorato, non solo dai riducenti più deboli ad es. dell'ammoniaca ma anche dall'acqua ossigenata come le soluzioni nitriche di AgO.

5. Il persolfato di potassio ossida il carbonato di argento sciolto in soluzioni concentrate di bicarbonato potassico e il pirofosfato di argento sciolto in soluzioni concentrate di pirofosfati alcalini dando origine a liquidi intensamente colorati in rosso-bruno nei quali per ogni atomo di argento è contenuto mezzo atomo di ossigeno attivo come nell'ossido argentico. È quindi presumibile che in tali soluzioni l'argento si trovi nella forma bivalente.

Contemporaneamente alla mia seconda Nota comparve un lavoro di B. Brauner e B. Kuzma [1] nel quale incidentalmente e a priori veniva messo in dubbio l'esistenza della forma bivalente per l'argento e l'ossido argentico veniva considerato come un ossido salino risultante dall'unione del protossido col sesquiossido $4\,AgO = Ag_2O \,.\, Ag_2O_3$.

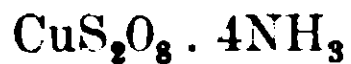
Contro tale supposizione stanno, oltre ai fatti da me osservati, anche i risultati delle ricerche di R. Luther e F. Pokorny [2] sul comportamento elettrochimico dell'argento e dei suoi ossidi pubblicate nell'anno seguente 1908. Questi autori ossidando anodicamente l'argento ottennero successivamente i tre ossidi Ag_2O, AgO e Ag_2O_3. In soluzione alcalina l'ossidazione non si spinge oltre all'AgO mentre in soluzione acida giunge fino all'Ag_2O_3. Luther e Pokorny conclusero che l'AgO e l'Ag_2O_3 sind vermuthlich Oxyde des 2 — resp. 3 — werthigen Silbers.

(1) Berichte d. Ch. Ges. XL (1907), 3371.
(2) Z. anorg. Ch. LVII (1908), 200.

Nella convinzione che la prova palmare e più persuasiva dell'esistenza della forma AgX_2 si sarebbe potuto fornire soltanto coll'isolamento allo stato solido di un sale argentico, io ho continuato le ricerche dirigendole a tale scopo. L'isolamento del carbonato e del pirofosfato argentico, da me ottenuti allo stato di soluzione, risultò praticamente impossibile anzi tutto perchè nelle soluzioni di questi composti, quantunque intensamente colorate, la concentrazione dell'argento è molto piccola (ai massimo tre decigrammi per 100 cc.) e inoltre perchè detti composti esistono soltanto in presenza di un grande eccesso dei rispettivi sali alcalini che servono a rendere relativamente stabile l'anione complesso nel quale è contenuto l'argento.

Riusciti vani i tentativi d'isolare allo stato solido dei composti contenenti l'argento bivalente in anioni complessi, pensai di preparare dei composti nei quali l'argento bivalente facesse parte di cationi complessi. La possibilità dell'esistenza di tali cationi per l'argento bivalente non poteva essere dubbia. Si conoscono infatti cationi complessi formati dall'argento monovalente coll'ammoniaca e con basi organiche ed è noto che col crescere della valenza diminuisce in generale l'elettroaffinità e quindi cresce la tendenza a formare complessi. La via da seguire nei tentativi di preparare composti a cationi argentici complessi mi venne indicata dai risultati di altre mie ricerche sui persolfati metallici.

È noto che i persolfati di zinco, cadmio, nickel e rame, che si possono ottenere in soluzione per doppio scambio tra il persolfato di bario e i rispettivi solfati metallici, non sono isolabili allo stato solido per la loro eccessiva alterabilità e grande solubilità [1]. Io ho trovato che detti persolfati formano coll'ammoniaca e colla piridina dei composti poco solubili e quindi isolabili facilmente allo stato solido [2]. Ad es. per il rame ho ottenuto i seguenti composti cristallizzati:

$$CuS_2O_8 \,.\, 4NH_3$$
$$CuS_2O_8 \,.\, 4Py$$

Guidato dall'analogia su ricordata tra AgO e CuO tentai di preparare dei composti argentici analoghi ai suddetti composti rameici.

Siccome l'ammoniaca e i sali ammonici riducono istantaneamente

(1) **Marshall — J. Chem. Soc. LVIII (1891), 779.**
(2) **G. A. Barbieri e F. Calzolari Z. f. anorg. Ch. LXXI, 347 (1911).**

le soluzioni dei sali argentici era prevedibile che il persolfato argenit-ammoniacale non si sarebbe potuto ottenere. — Infatti aggiungendo, ad una soluzione di persolfato di ammonio in ammoniaca concentrata una soluzione di nitrato d'argento, anche a 15° sotto zero, si ha una reazione violentissima. La miscela si riscalda rapidamente ed entra in ebollizione con svolgimento di azoto. Colla piridina i risultati furono invece molto più soddisfacenti. Quando si versa, in una soluzione fredda di persolfato di potassio, una soluzione di nitrato di argento e piridina si ottiene un liquido giallo che assume in pochi istanti un'intensa colorazione rossa e infine si scolora quasi completamente lasciando depositare un abbondante precipitato cristallino giallo-aranciato costituito da aghetti microscopici e trasparenti. Nell'acqua madre colorata debolmente in giallo rimangono soltanto traccie di argento. Nel prodotto cristallino filtrato alla pompa e lavato con acqua fredda sono contenuti argento, acido persolforico e piridina.

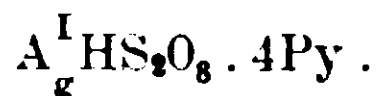
Nel timore che il prodotto si decomponesse durante l'essicazione lo si analizzò ancora umido determinandovi i rapporti

$$\frac{Ag}{S}, \quad \frac{Ag}{N}, \quad \frac{Ag}{O \text{ attivo}}.$$

Dalle analisi che sono più avanti riportate risultò che per un atomo di argento sono contenuti nel composto due atomi di zolfo e quattro atomi di azoto. Questo composto appare quindi analogo al persolfato di rame e piridina $CuS_2O_8 . 4Py$ e ammettendo che in esso l'argento sia bivalente, è rappresentabile dalla formula $\overset{II}{Ag}S_2O_8 . 4Py$.

Ma un'altra ipotesi è anche possibile. Si può supporre che si tratti di un persolfato doppio dell'argento monovalente avente la formula $\overset{I}{Ag}_2S_2O_8 . Py_2H_2S_2O_8 . 6Py$. Veramente nessun persolfato doppio è stato finora descritto ma non si può certo soltanto per ciò escludere questa seconda formula.

Infine si potrebbe anche pensare ad un persolfato acido

$$\overset{I}{Ag}HS_2O_8 . 4Py .$$

Per decidere se nel composto l'argento è monovalente o bivalente ha somma importanza la determinazione del rapporto $\frac{Ag}{O \text{ attivo}}$. Nel primo caso per un atomo di argento si dovrebbe trovare un atomo di ossigeno attivo nel secondo un atomo e mezzo. Il dosamento dell'ossigeno attivo venne eseguito con due metodi e per il rapporto

$\frac{Ag}{O \text{ attivo}}$ vennero trovati valori che si aggirano tra $\frac{1}{1,3}$ e $\frac{1}{1,5}$.
Anche in campioni conservati per più giorni nel vuoto sull'anidride fosforica si trovò per un atomo di argento più di un atomo di ossigeno attivo.

Si tratta dunque di un sale argentico. Ciò del resto è confermato da tutto il comportamento del composto e specialmente dai seguenti fatti:

a) Il composto si forma anche se, prima di aggiungere nitrato di argento e piridina alla soluzione di persolfato di potassio, si neutralizza esattamente quest'ultima, ch'è come è noto sempre acida, con potassa caustica. Mi pare assai difficile spiegare come in tali condizioni, se non si ammette un'ossidazione, si potrebbe formare un sale doppio di argento monovalente e di piridina.

b) La colorazione rosso-bruna che assume il liquido prima della separazione del composto e la colorazione del composto stesso sono a mio parere indizi dell'ossidazione che subisce l'argento. Si potrebbe pensare ad una ossidazione o resinificazione della piridina per opera del persolfato agevolata dalla presenza del sale di argento ed effettivamente nell'acqua madre anche dopo eliminazione delle ultime traccie di argento con acido cloridrico resta una colorazione gialla dovuta probabilmente a un prodotto di ossidazione della piridina — Ma bisogna ricordare che l'intensa colorazione rossa che precede la formazione del sale solido scompare quasi completamente colla separazione di quest'ultimo. Se essa fosse dovuta ad un'alterazione della piridina il liquido non varierebbe di colore per la separazione del composto. Nè si può supporre che quest'ultimo trascini in qualche modo con sè la sostanza colorante rossa perchè il colore dei cristalli è di tutt'altra natura del colore che rimane nell'acqua madre. Infatti i cristalli giallo-aranciati trattati con un riducente (sale ferroso, acido solforoso ecc.) o con acqua ossigenata dànno soluzioni perfettamente incolore mentre la colorazione dell'acqua madre dagli stessi reagenti non viene punto modificata.

c) Il comportamento del composto coll'acqua ossigenata e con l'acido jodidrico prova che in esso l'argento è contenuto in una forma superiore alla monovalente. È noto infatti che l'acqua ossigenata riduce istantaneamente i sali argentici mentre non esercita alcun'azione sui persolfati. Veramente io ho osservato che in presenza di sali di

argento i persolfati decompongono l'acqua ossigenata e ciò è facile a comprendere sapendo che i persolfati ossidano i sali di argento e che i prodotti di questa ossidazione — sali argentici — sono ridotti dall'acqua ossigenata. Ma siccome l'ossidazione dei sali di argento per opera dei persolfati è abbastanza lenta — specie in soluzione diluita e discretamente acida — si può rendere assai lenta e quasi trascurabile la conseguente distruzione di acqua ossigenata. Ora se il composto in questione contenesse soltanto argento monovalente sciogliendolo in acido solforico al 20 % in presenza di una quantità nota di acqua ossigenata e rititolando poi subito quest'ultima con permanganato si dovrebbe constatare un perdita in acqua ossigenata molto piccola. In realtà la perdita corrisponde a circa un terzo dell'ossigeno attivo contenuto nel composto. Dunque una parte dell'ossigeno attivo del composto reagisce più rapidamente coll'acqua ossigenata che non faccia quello dell'acido persolforico.

Considerazioni analoghe si possono ripetere per l'acido iodidrico. I persolfati liberano jodio dalle soluzioni acide dei joduri molto lentamente. Soltanto dopo parecchie ore (circa venti) la reazione è completa. Il persolfato di argento e piridina introdotto in una soluzione acida di ioduro di potassio libera istantaneamente una quantità di jodio che corrisponde a poco più di un terzo del suo ossigeno attivo.

d) Una soluzione di nitrato di argento in acido nitrico al 10 %) viene ossidata lentamente dal persolfato di potassio. Essa assume dapprima una colorazione grigia che imbrunisce a poco a poco fino a diventare nero-seppia. Sciogliendo invece il persolfato di argento e piridina in acido nitrico si ha istantaneamente un intensa colorazione bruna. L'argento si trova dunque nel composto in una forma superiore di combinazione; è già ossidato — La stessa conclusione si può trarre dal fatto che il composto si scioglie tosto nelle soluzioni concentrate di bicarbonato potassico e di pirofosfato sodico (esenti da sali ammoniacali!) con intensa colorazione rosso-bruna mentre l'ossidazione del carbonato e del pirofosfato dell'argento monovalente per opera del persolfato di potassio non è istantanea.

Tutti questi fatti militano dunque in favore della formula $\overset{II}{Ag}S_2O_8 \cdot 4Py$. Questo composto è molto più stabile di quanto si poteva prevedere. Seccato nel vuoto sull'anidride fosforica perde soltanto una parte del suo ossigeno attivo e un po' di piridina di modo

che le percentuali determinate nel prodotto secco concordano abbastanza bene coi calcolati in base alla formula su esposta.

Il composto non è alterabile alla luce diffusa. Viene ridotto e decolorato istantantaneamente dall'ammoniaca diluita. Trattato con soda o con acidi diluiti dà ossido argentico AgO.

Mi riserbo di compiere altre ricerche su questo argomento.

DATI SPERIMENTALI.

Il composto $\overset{II}{Ag} S_2O_8 . 4Py$. si ottiene versando una soluzione di nitrato di argento (1 mol.) e piridina (6 mol.) in una soluzione preparata a freddo (circa all'I $^1/_2$ $^0/_0$) di persolfato potassico (8 mol.). La precipitazione del composto è completa soltanto dopo circa un quarto d'ora. Il precipitato cristallino viene raccolto su di un filtro alla pompa, lavato con acqua fredda e quindi spremuto e disteso su piastra porosa e infine seccato nel vuoto su acido solforico o anidride fosforica.

L'argento venne dosato volumetricamente secondo Volhard previa riduzione dell'argento bivalente e dell'acido persolforico con ammoniaca diluita a caldo. In un'altra porzione ridotta nello stesso modo, si eliminò l'argento con joduro di ammonio e nel filtrato si precipitò l'acido solforico come solfato di bario. — La piridina venne distillata con soda caustica dopo trattamento della sostanza con solfato ferroso. Il distillato venne raccolto in acido solforico $\frac{n}{10}$ e l'acido in eccesso titolato secondo le norme di Lang [1]. L'ossigeno attivo venne dosato secondo Le Blanc ed Eckardt [2] con solfato ferroso e permanganato potassico. Mi assicurai con prove preliminari che il metodo era applicabile anche in presenza di piridina la quale dal permanganato a freddo non viene ossidata. Il dosamento dell'ossigeno attivo venne eseguito anche per via jodometrica [3] con risultati lievissimamente inferiori a quelli che si hanno col solfato ferroso.

Riporto, per brevità, soltanto alcune analisi fra le moltissime eseguite.

(1) Berichte d. chem. Ges. XXI, 1578.
(2) Zeitschr. Elektroch. V, 355.
(3) Ch. A. Peters e S. F. Moody. Z. f. anorg. Ch. XXIX, 329.

Analisi di un campione seccato rapidamente su piastra porosa.

Gr. 0,8789 di sostanza consumarono cc. 22,6 di soluzione $\frac{n}{20}$ di NH_4SCN.

Gr. 0,5584 di sostanza diedero piridina corrispondente a cc. 27,5 di acido solforico $\frac{n}{10}$.

Gr. 0,9770 di sostanza diedero gr. 0,5864 di $BaSO_4$.

Gr. 0,4300 ossidarono cc. 16,6 di soluzione $\frac{n}{10}$ di solfato ferroso

$$\frac{Ag}{N} = \frac{1}{3,8} \quad \frac{Ag}{S} = \frac{1}{2} \quad \frac{Ag}{O \text{ attivo}} = \frac{1}{1,5}.$$

Analisi di un campione seccato sull'acido solforico per alcune ore.

Gr. 0,9370 richiesero cc. 25,2 di soluzione $\frac{n}{20}$ di NH_4SCN.

Gr. 1,001 diedero gr. 0,6590 di $Ba\,SO_4$.

Gr. 1,0636 distillato con soda neutralizzarono 57 cc. soluzione di acido solforico $\frac{n}{10}$.

Gr. 0,7658 ossidarono cc. 27 della soluzione ferrosa $\frac{n}{10}$.

$$\frac{Ag}{N} = \frac{1}{3,95} \quad \frac{Ag}{S} = \frac{1}{2} \quad \frac{Ag}{O \text{ attivo}} = \frac{1}{1,3}.$$

Analisi di un campione seccato nel vuoto su anidride fosforica per due giorni.

Gr. 0,4668 richiesero cc. 16,5 di soluz. $\frac{n}{20}$ di NH_4SCN.

Gr. 0,6166 consumarono cc. 39. acido solforico $\frac{n}{10}$.

Gr. 1,2348 diedero gr. 0,9513 di $Ba\,SO_4$.

Gr. 0,6312 ossidarono cc. 23,3 di soluzione ferrosa.

	Calcolato per $AgS_2O_8 . 4Py$	Trovato
Ag	17,51	17,91
S	10,41	10,58
N	9,09	8,85
O attivo	3,89	2,95

Laboratorio di Chimica generalo della Università di Ferrara.

Sul composti di alcuni sali metallici idrati con la caffeina (1).

Nota di F. CALZOLARI.

In una serie di ricerche (2), eseguite in questo Laboratorio, vennero studiati i composti molecolari che molti sali metallici formano con l'esametilentetrammina. Tali composti sono caratterizzati dal loro elevato contenuto in acqua. L'esametilentetrammina reagendo coi sali idrati non ne sostituisce le molecole d'acqua come fanno l'ammoniaca e la piridina, ma anzi dà origine a composti che hanno un grado di idratazione talvolta eguale in generale superiore a quello dei semplici sali idrati corrispondenti.

Io ho ricercato se altre basi potevano dimostrare nei loro composti coi sali metallici il singolare comportamento dell'esametilentetrammina. Di tutte le basi sperimentate quella che, a tale riguardo, si avvicina maggiormente ail'esametilentetrammina è la caffeina.

Nella letteratura si trovano descritti alcuni composti della caffeina con sali di mercurio (cianuro e cloruro) un composto col nitrato d'argento ed infine alcuni composti con salicilati e benzoati alcalini. Questi ultimi secondo le ricerche recenti di G. Peliini non esistono allo stato solido e sono semplici miscele. Invece dal comportamento crioscopico delle loro soluzioni — studiato dallo stesso Autore — risulta che in queste la caffeina fa parte di complessi (3).

Facendo reagire la caffeina sulle soluzioni concentrate dei seguenti sali MgI_2, MnI_2, CoI_2, NiI_2, $Mg(ClO_4)_2$ $Mn(ClO_4)_2$, $Co(ClO_4)_2$, $Ni(ClO_4)_2$, $Mg(SCN)_2$, $Mn(SCN)_2$, $Fe(SCN)_2$, $Co(SCN)_2$, $Ni(SCN)_2$, $Ni(NO_3)_2$ ho ottenuto i seguenti composti csistallizzati

(1) $MgI_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

(2) $MnI_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

(3) $CoI_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

(4) $NiI_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

(5) $Mg(ClO_4)_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

(6) $Mn(ClO_4)_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

(1) **Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica della Università di Ferrara diretto dal Prof. G. A. Barbieri.**

(2) **Barbieri e Calzolari: Rend. Accad. Lincei, 1910, II, 584 - 1911, I, 119 - 1911, 1, 164. — Barbieri e Lanzoni. id. id. 1911, I, 161.**

(3) **Rend. Accad. Lincei 1910, I, 329 - 1910, I, 333.**

(7)	$Co(ClO_4)_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$
(8)	$Ni(ClO_4)_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$
(9)	$Mg(SCN)_2 . 6H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$
(10)	$Mn(SCN)_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$
(11)	$Fe(SCN)_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$
(12)	$Co(SCN)_2 . 8H_2O . 2C_8H_1{}^0N_4O_2$
(13)	$Ni(SCN)_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$
(14)	$Ni(NO_3)_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

È notevole anzitutto in questi composti la regolarità di composizione che è anche maggiore che nei composti corrispondenti coll'esametilentetrammina. Ad eccezione del solfocianuro di magnesio-caffeina che cristallizza con 6 molecole d'acqua, tutti gli altri composti contengono 8 molecole d'acqua.

Essi sono tutti più idratati dei corrispondenti sali semplici idrati ottenibili nelle stesse condizioni di temperatura.

I composti (1) (2) (3) (4) sono isomorfi perchè formano cristalli misti in tutti i rapporti; lo stesso va ripetuto per i composti (5) (6) (7) e (8) e per i composti (10) (11) (12) e (13).

I composti colla caffeina sono stabili all'aria e alla luce: dall'acqua, dall'alcool, dal cloroformio vengono decomposti a freddo con separazione di caffeina. I sali di cobalto e caffeina sono rossi-rosei, quelli di nichel verdi come i corrispondenti composti con l'esametilentetrammina e i corrispondenti sali idrati. Per azione dei disidratanti subiscono gli stessi cambiamenti di colore di questi ultimi. È dunque da ammettere che nei composti colla caffeina almeno una parte dell'acqua sia legata all'atomo metallico.

Quanto al modo nel quale la caffeina è combinata nella molecola forse si potrà per via fisico-chimica giungere ad una conclusione certa. Però anche dal solo fatto che la caffeina, pochissimo solubile in acqua, si scioglie bene nelle soluzioni dei solfocianuri, dei perclorati e dei joduri di Mg, Mn, Co e Ni si può fin d'ora dedurre che in tali soluzioni essa non è contenuta come caffeina libera ma fa parte di complessi.

Si tratta di cationi o di anioni complessi? Se la solubilità della caffeina nelle soluzioni saline su ricordate si volesse riferire alla formazione di cationi complessi, siccome la caffeina è solubile anche nelle soluzioni concentrate di perclorato di sodio e di solfocianuro di

potassio, bisognerebbe ammettere anche l'esistenza di cationi complessi del jone sodio e del jone potassio colla caffeina. Ma la tendenza di un jone a formare complessi è tanto minore quanto maggiore è la sua elettroaffinità [1] e quindi nei joni potassio e sodio fortissimamente elettroaffini essa è quasi nulla ed è assai poco verosimile che essi formino dei complessi colla caffeina.

Analogamente si può escludere la formazione di anioni complessi. Gli anioni perclorico e nitrico sono troppo elettroaffini (basta ricordare che non esiste nessun perclorato doppio e sono rari i nitrati doppi) per ammettere ch'essi possano rinforzarsi formando dei complessi colla caffeina.

Eliminata la possibilità di cationi e di anioni complessi resta un ultima ipotesi: che i complessi dei quali la caffeina fa parte non siano di natura jonica. Si può ammettere che la caffeina si combini nelle soluzioni saline concentrate, nelle quali si scioglie facilmente, con molecole saline indissociate probabilmente idrate.

Tale ipotesi sta in accordo col modo di preparazione di questi composti che si hanno soltanto da soluzioni molto concentrate e spiega la facilità colla quale detti composti vengono istantaneamente scissi dall'acqua quando non è presente un forte eccesso del sale.

PARTE SPERIMENTALE.

I composti descritti in questa Nota si possono ottenere facilmente sciogliendo a caldo la caffeina nelle soluzioni molto concentrate dei rispettivi sali e poi lasciando raffreddare. In tal modo si ottiene però una melma cristallina dalla quale il composto non si può ottenere allo stato di purezza non essendo possibile lavarlo senza decomposizione. Per ottenere dei cristalli ben formati si deve sciogliere la caffeina a freddo nella soluzione salina e lasciar concentrare la soluzione su acido solforico. In ogni caso bisogna che il sale sia in grandissimo eccesso rispetto alla caffeina (circa 6-8 mol. del sale per 1 mol. di caffeina) altrimenti insieme col composto di addizione si separa della caffeina.

I cristalli che talvolta raggiungono la lunghezza di un centimetro vengon separati dall'acqua madre e asciugati fra carta da filtro. Essi

(1) R. Abegg und G. Bodländer. Zeitsch. f. anorg. Ch. XX, 453.

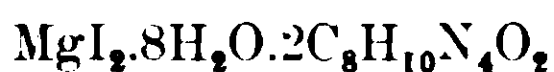
non sono igroscopici nemmeno se derivati da sali estremamente igroscopici come il joduro di magnesio e il joduro di cobalto.

Sono anche stabili alla luce ad eccezione del joduro di manganese e caffeina che imbrunisce lentamente alla luce diretta.

La solubilità allo stato solido e quindi l'isomorfismo tra i joduri e tra i solfocianuri e tra i perclorati venne stabilita col metodo di Retgers [1] approfittando del colore dei sali di Co e di Ni.

L'analisi di questi composti non presentò difficoltà speciali. L'azoto venne determinato col metodo Kjeldahl. Il jodio e l'acido solfocianico volumetricamente secondo Voihard.

Joduro di magoesio-caffeioa.

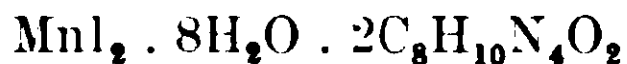
$MgI_2.8H_2O.2C_8H_{10}N_4O_2$

Cristalli prismatici trasparenti incolori

Calcolato: Mg 3,00; I 31,32; N 13,82

Trovato: Mg 3,11; I 31,41-31,31; N 13,64.

* * *

Joduro di manganese-caffeina.

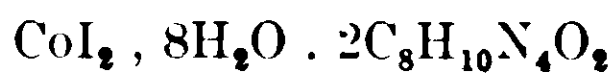
$MnI_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

Si presenta in cristalli ben formati incolori, trasparenti e forma cristalli misti coi corrispondenti composti di cobalto e nikel.

Calcolato: I 30,17; N 13,32;

Trovato: I 30,06; N 13,21.

* * *

Joduro di cobalto-caffeina.

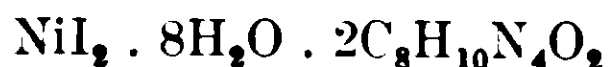
$CoI_2 , 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

Cristalli rosso-rosei, isomorfi coi precedenti e con essi miscibili allo stato solido in tutti i rapporti.

Calcolato: Co 6,97; I 30,03; N 13,26.

Trovato: Co 7,02; I 29,82; N 13,10.

[1] Zeitsch. f. physik. Ch. (1891) VIII, 6.

Jodnro di nichel-caffelaa.

$NiI_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

Cristalli verde-smeraldo, isomorfi con quelli dei composti corrispondenti di Co e Mg.

Calcolato : Ni 6,94 ; I 30,04 ; N 13,26.
Trovato : Ni 6,99 ; I 30,19 ; N 13,07.

***

Perclorato di magnesio-caffeina.

$Mg(ClO_4)_8 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

Cristalii incolori, isomorfi con quelli del composto corrispondente di cobalto.

Calcolato : Mg 3,22 ; Cl 9,38 ; N 14,13.
Trovato : Mg 3,34 ; Cl 9,26 ; N 14,50.

***

Perclorato di manganese-caffeina.

$Mn(ClO_4)_2 . 8H_2O . C_2H_{10}N_4O_2$

Cristalli incolori.

Calcolato : Mn 6,98 ; Cl 9,02 ; N 14,26.
Trovato : Mn 6,89 ; Cl 8,87 ; N 14,13.

***

Perclorato di cobalto–caffeina.

$Co(ClO_4)_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

Cristalli rosso-rosei. Vennero ottenuti cristalli misti di questo composto con quelli di Ni e Mg.

Calcolato : Co 7,45 ; Cl 8,97 ; N 14,18.
Trovato : Co 7,60-7,48 ; Cl 8,70 ; N 13,97

***

Perclorato di nichel–caffeina.

$Ni(ClO_4)_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

Cristalli verdi simili cristallograficamente ai precedenti.

Calcolato : Cl 8,97 ; N 14,18 ;

Trovato : Cl 9,01 ; N 14,07.

***

Solfocianuro di magnesio-caffeina.

$Mg(SCN)_2 . 6H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

Cristalli incolori. Questo composto non forma cristalli misti con il solfocianuro di cobalto-caffeina; ciò conferma la diversa idratazione.

Calcolato : Mg 3,82 ; SCN 18,24 ; N 17,60.

Trovato : Mg 3,89 ; SCN 18,16-18-27 ; N 17,23-17,46.

***

Solfocianuro di manganese-caffeina.

$Mn(SCN)_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

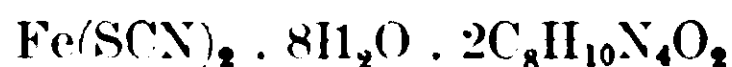
Cristalli voluminosi incolori. Vennero preparati i cristalli misti di questo composto e del composto corrispondente di nichel.

Calcolato : SCN 16,51 ; N 15,93 ;

Trovato : CSN 16,49 ; N 15,78.

***

Solfocianuro di ferro-caffeina.

$Fe(SCN)_2 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

Cristalli lievemente rosei, all'aria diventano rosso-bruni.

Calcolato : SCN 16,49 ; trovato : SCN 16,56.

***

Solfocianuro di cobalto-caffeina.

Cristalli prismatici monoclini di aspetto esagonale di color rosso-roseo che all'aria imbruniscono lievemente. Forma cristalli misti col corrispondente composto di nichel.

Calcolato : Co 8,33 ; SCN 16,42 ; N 15,84.

Trovato : Co 8,49-8,34 ; SCN 16,45-16,43 ; N 15,61.

Solfocianuro di nichel-caffeina.

$$Ni(SCN)_2 \cdot 8H_2O \cdot 2C_8H_{10}N_4O_2$$

Cristalli verde-smeraldo simili a quello del composto precedente.

Calcolato: SCN 16,42 ; N 15,84;

Trovato: SCN 16,27-16,32 ; N 15,78.

***

Nitrato di nichel-caffeina.

$$Ni(NO_3)_2 \cdot 8H_2O \cdot 2C_8H_{10}N_4O_2$$

Cristalli aghiformi di color verde-pallido.

Calcolato: Ni 8,20; N 15,67 ;

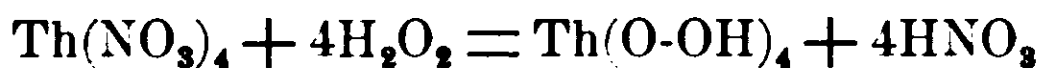
Trovato: Ni 8,07 ; N 15,89.

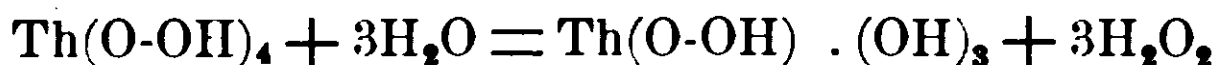
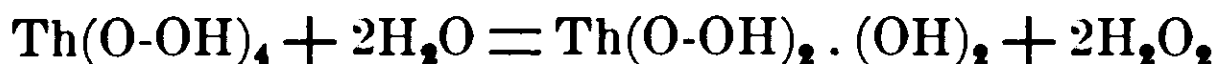
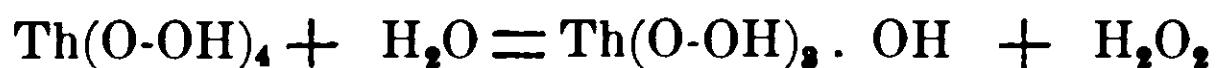
Sul perossido di torio [1].

Nota di F. CALZOLARI.

L'acqua ossigenata anche senza aggiunta di ammoniaca o di altri alcali, precipita, com'è noto, quantitativamente il torio dalle soluzioni neutre o debolmente acide dei suoi sali allo stato di perossido idrato, composto al quale viene attribuita la formola $Th_2O_7 \cdot xH_2O$. Questa reazione è molto importante, perchè su di essa è basato il metodo migliore di dosamento del torio in presenza degli elementi delle terre rare. Essa venne interpretata dal Pissarjewsky [2] nel modo seguente:

In un primo tempo l'acqua ossigenata sposterebbe completamente i radicali acidi del sale di torio: p. es. col nitrato secondo l'equazione:

$$Th(NO_3)_4 + 4H_2O_2 = Th(O\text{-}OH)_4 + 4HNO_3$$

poi durante il lavaggio, il perossido idrato $Th(O\text{-}OH)_4$ verrebbe idrolizzato con formazione di prodotti meno ricchi in ossigeno attivo:

$$Th(O\text{-}OH)_4 + H_2O = Th(O\text{-}OH)_3 \cdot OH + H_2O_2$$
$$Th(O\text{-}OH)_4 + 2H_2O = Th(O\text{-}OH)_2 \cdot (OH)_2 + 2H_2O_2$$
$$Th(O\text{-}OH)_4 + 3H_2O = Th(O\text{-}OH) \cdot (OH)_3 + 3H_2O_2$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica della R. Università di Ferrara diretto dal prof. G. A. Barbieri.

(2) Z. f. anorg. Chem. 31. 359 (1902).

Il prodotto $Th_2O_7 . xH_2O$ che si ottiene dopo lavaggio completo sarebbe una miscela equimolecolare del composto $Th(O\text{-}OH)_2 . (OH)_2$ col composto $Th(O\text{-}OH) . (OH)_3$.

Secondo alcune determinazioni da me eseguite l'azione dell'acqua ossigenata sui sali di torio non è così profonda come l'ha supposta il Pissarjewsky. Io ho determinato per via indiretta la composizione del perossido idrato non sottoposto a lavaggio, facendo agire volumi noti di una soluzione titolata d'acqua ossigenata sopra volumi noti di soluzioni di sali di torio, e poi, avvenuta la deposizione del precipitato, dosando su parti aliquote del liquido limpido l'acqua ossigenata in eccesso e l'acido liberatosi nella reazione. Tale analisi indiretta è possibile, perchè il perossido di torio non esercita alcuna azione decomponente sull'acqua ossigenata, come aveva già riconosciuto il Pissarjewsky e come io pure ho verificato.

I risultati delle mie esperienze che vennero eseguite con quantità diverse di acqua ossigenata e sopra sali diversi di torio sono i seguenti:

1° Il precipitato che si ottiene facendo reagire l'acqua ossigenata sulle soluzioni di nitrato di torio contiene per due atomi di torio tre atomi di ossigeno attivo e due equivalenti di acido nitrico ancora combinati;

2° Dalle soluzioni di cloruro di torio per azione dell'acqua ossigenata si separa un perossido idrato che contiene per due atomi di torio tre atomi di ossigeno attivo ed un equivalente di acido cloridrico ancora combinato;

3° Il precipitato che si ha dalle soluzioni di solfato di torio contiene per due atomi di torio, a seconda delle condizioni, da due a tre atomi di ossigeno attivo e due equivalenti di acido solforico combinati.

In nessun caso dunque l'ossigeno attivo e l'acido che si libera raggiungono i valori supposti dal Pissarjewsky.

Nel corso di queste esperienze ho avuto occasione di constatare un fenomeno interessante che mi ha condotto alla preparazione del perossido colloidale di torio. Facendo reagire l'acqua ossigenata sopra una soluzione diluita di cloruro di torio, che conteneva un po' di ossicloruro, non ebbi alcun precipitato.

La reazione però tra il sale di torio e l'acqua ossigenata doveva essere in qualche modo avvenuta, perchè il liquido, dopo l'aggiunta

dell'acqua ossigenata, era diventato nettamente acido. Il perossido formatosi doveva dunque essere rimasto in soluzione probabilmente allo stato colloidale. Infatti aggiungendo una soluzione di cloruro di ammonio ebbi tosto la precipitazione quantitativa del perossido idrato.

Per ottenere la soluzione colloidale di perossido di torio allo stato di purezza sottoposi a dialisi una soluzione neutra di cloruro di torio addizionata di acqua ossigenata in eccesso. Attraverso la membrana dializzante passarono rapidamente dell'acido cloridrico e dell'acqua ossigenata che vennero tosto riscontrati nel liquido esterno: non passarono invece nemmeno traccie di torio. Si continuò la dialisi finchè il liquido esterno non diede più le reazioni dell'acqua ossigenata e quindi nel liquido interno il rapporto $\frac{\text{O attivo}}{\text{Th}}$ divenne costante.

La soluzione di perossido colloidale è un liquido limpido, incolore, a reazione neutra che può venir evaporato a bagno maria senza formazione di precipitato; si ha tosto la coagulazione per aggiunta di elettroliti (NH_4Cl, $NaCl$, NH_4NO_3, H_2SO_4) anche in piccola quantità. Esso contiene per due atomi di torio tre atomi di ossigeno attivo: inoltre vi si riscontrano piccole quantità di cloro che possono venir ridotte a minime traccie prolungando la dialisi per molti giorni.

Il precipitato che si ha per coagulazione contiene il torio e l'ossigeno attivo nello stesso rapporto che la soluzione colloidale. Nel liquido rimasto dopo la coagulazione non si riscontrano nemmeno traccie di torio e di acqua ossigenata.

Da questi fatti mi pare si possa concludere che l'acqua ossigenata, la quale non si separa dal torio nemmeno con una dialisi molto lunga e lo accompagna totalmente nella precipitazione, dev'essere effettivamente e saldamente legata al torio.

Faccio notare che di tutti i perossidi finora noti il perossido di torio è il primo ad essere ottenuto allo stato colloidale. Ricerche analoghe ho intraprese sui sali di zirconio e di titanio i cui perossidi sembrano comportarsi in modo simile a quello di torio.

PARTE SPERIMENTALE.

Per analizzare in modo indiretto il perossido idrato di torio si procedeva come segue:

In un cilindo a tappo smerigliato s'introduceva un volume esat-

tamente misurato della soluzione del sale di torio (da 10 a 20 cc. di cui era stato previamente determinato il contenuto in torio ed in acido, poi 10 cc. di soluzione al 10 °/₀ di cloruro o di nitrato d'ammonio, quindi con una buretta l'acqua ossigenata ad una concentrazione dal 2 al 10 °/₀ ed infine tant'acqua da portare il volume del liquido a 100 cc. Le soluzioni impiegate erano state precedentemente raffreddate a temperatura di 4-5° ed alla stessa temperatura veniva pure mantenuto il cilindro nel quale si faceva avvenire la reazione.

L'aggiunta di acqua ossigenata determinava subito la formazione di un precipitato bianco fioccoso che si depositava rapidamente al fondo. Il dosamento dell'acqua ossigenata nel liquido limpido si eseguiva prelevandone un campione di 10 cc. e titolando con soluzione di $KMnO_4$: su 20-50 cc. si determinava l'acidità con soluzione $^N/_{10}$ di KOH.

Il tempo non ha influenza sulla reazione. Determinazioni di ossigeno attivo e di acidità fatte dopo tempi diversi dalla precipitazione diedero gli stessi risultati. S'intende che le soluzioni venivano mantenute sempre a 4-5°.

Esperienze con nitrato di torio.

Determinai nella soluzione impiegata la percentuale di ThO_2 ed il contenuto in HNO_3, perchè il nitrato purissimo del commercio contiene ordinariamente acido nitrico in quantità alquanto superiore al teorico affinchè il prodotto sia completamente solubile in aqua.

La soluzione conteneva gr. 0,9485 di ThO_2 °/₀ cc. e gr. 0,9415 di HNO_3 °/₀ (determinato col metodo Schulze e Tiemann). L'acqua ossigenata impiegata conteneva gr. 2,074 di H_2O_2 °/₀.

1. *Esperienza.* — A 20 cc. della soluzione di $Th(NO_3)_4$ vennero aggiunti 10 cc. di soluzione di NH_4NO_3, 20 cc. della soluzione di acqua ossigenata e 50 cc. di acqua. Dopo 1 ora 10 cc. di liquido limpido ridussero cc. 22,2 di soluzione $^N/_{10}$ di $KMnO_4$ corrispondenti a gr. 0,01776 di O attivo: dopo 15 ore la quantità d'acqua ossigenata libera non era sensibilmente variata. 50 cc. del liquido richiesero per la neutralizzazione cc. 11,3 di soluzione $^N/_{10}$ di KOH, cioè contenevano gr. 0,0712 di HNO_3. Da questi risultati si calcolano nel precipitato di perossido idrato di torio i rapporti atomici:

$$\frac{Th}{O\ attivo} = \frac{1}{1,51}\ ; \quad \frac{Th}{NO_3} = \frac{1}{1,01}$$

2. *Esperienza.* — L'acqua ossigenata fu aggiunta in quantità doppia di quella impiegata nella 1ª esperienza e cioè a 20 cc. di soluzione di $Th(NO_3)_4$ si aggiunsero 10 cc. di soluzione di NH_4NO_3, 40 ce. di H_2O_2 e 30 cc. d'acqua. Dopo 6 ore 10 cc. del liquido limpido richiesero cc. 46,4 di soluzione $^N/_{10}$ di $KMnO_4$ e per la neutralizzazione di 50 cc. s'impiegarono cc. 11,3 di soluzione $^N/_{10}$ di KOH. Si calcolano quindi i rapporti atomici:

$$\frac{Th}{O\ attivo} = \frac{1}{1,63}; \quad \frac{Th}{NO_3} = \frac{1}{1,01}.$$

3. *Esperienza.* — Identiche condizioni della 1ª. La soluzione di acqua ossigenata impiegata conteneva gr. 2,2737 di H_2O_2 %.

10 cc. di liquido ridussero cc. 24,5 di soluzione $^N/_{10}$ di $KMnO_4$.

50 cc. di liquido limpido richiesero cc. 24,5 di soluzione $^N/_{10}$ di KOH.

Si calcola :

$$\frac{Th}{O\ attivo} = \frac{1}{1,56}; \quad \frac{Th}{NO_3} = \frac{1}{1,02}.$$

4. *Esperienza.* — A 25 cc. di una nuova soluzione di nitrato di torio contenente gr. 0,9488 % di ThO_2 e gr. 0,9418 di HNO_3 si aggiunsero 25 cc. di soluzione di acqua ossigenata al 10 % circa.

10 cc. di liquido limpido richiesero per la neutralizzazione cc. 5,65 di KOH $^N/_{10}$. Si calcola il rapporto:

$$\frac{Th}{NO_3} = \frac{1}{1,01}$$

Esperienze con solfato di torio.

La soluzione impiegata conteneva gr. 0,9380 di ThO_2 % cc. e gr. 0,6960 % di H_2SO_4. La soluzione di acqua ossigenata conteneva gr. 1,5014 % di H_2O_2.

1. *Esperienza.* — A 25 cc. della soluzione di $Th(SO_4)_2$ si aggiunsero 25 cc. di soluzione di H_2O_2 e 50 cc. di acqua.

10 cc. di liquido limpido ridussero cc. 17,3 di soluz. di $KMnO_4$ (1 cc. = gr. 0,00092 di O).

20 cc. di liquido limpido richiesero cc. 5,5 di soluzione di $^N/_{10}$ di KOH.

Da questi risultati si calcola:

Per gr. 0,2345 di ThO_2, ossigeno attivo fissato gr. 0,01748; H_2SO_4 ancora combinato gr. 0,03925.

Si hanno perciò i rapporti:

$$\frac{Th}{O\ attivo} = \frac{1}{1,23}\ ; \qquad \frac{Th}{H_2SO_4} = \frac{1}{0,45}$$

2. *Esperienza.* — 25 cc. di soluzione di $Th(SO_4)_2$, 50 cc. di soluzione di H_2O_2 e 50 cc. di acqua.

10 cc. di liquido limpido ridussero cc. 36,4 di soluz. di $KMnO_4$ (1 cc. = gr. 0,00092 di O).

20 cc. di liquido limpido richiesero cc. 5,4 di soluzione di $^N/_{10}$ di KOH.

Si calcolano i rapporti:

$$\frac{Th}{O\ attivo} = \frac{1}{1,30}\ ; \qquad \frac{Th}{H_2SO_4} = \frac{1}{0,48}$$

3. *Esperienza.* — A 25 cc. di una nuova soluzione di $Th(SO_4)_2$ contenente gr. 0,9353 % di ThO_2 e gr. 0,6936 % di H_2SO_4 si aggiunsero 10 cc. di una soluzione di acqua ossigenata contenente gr. 10,63 % di H_2O_2 e 65 cc. di acqua.

20 cc. di liquido limpido richiesero per la neutralizzazione cc. 5,35 di soluzione $^N/_{10}$ di KOH.

Si calcola:

$$\frac{Th}{H_2SO_4} = \frac{1}{0,19}\ .$$

Esperienze con cloruro di Torio.

La soluzione impiegata conteneva gr. 1,9450 di ThO_2 % cc. e Cl in quantità corrispondente a gr. 0,8824 di HCl % cc. (dosam. secondo Volhard). La soluzione d'acqua ossigenata conteneva gr. 2,8742 di H_2O_2 % cc.

1. *Esperienza.* — A 30 cc. della soluzione di $ThCl_4$ si aggiunsero 10 cc. di soluzione al 10 % di NH_4Cl, 10 cc. di soluzione di H_2O_2 e 50 cc. di acqua.

10 cc. di liquido limpido ridussero cc. 20,1 di soluz. di $KMnO_4$ (1 cc. = 0,0003978 di O).

10 cc. di liquido limpido richiesero cc. 6,15 di soluzione $^N/_{10}$ di KOH.

Da questi risultati si calcola per gr. 0,5835 di ThO_2, O attivo fissato gr. 0,05529: HCl ancora combinato gr. 0,0404 e quindi:

$$\frac{Th}{O\ attivo} = \frac{1}{1,56}\ ; \quad \frac{Th}{HCl} = \frac{1}{0,502}\ .$$

2. *Esperienza.* — 10 cc. di soluzione di cloruro di Torio, 10 cc. di soluzione di NH_4Cl, 10 cc. di soluzione di H_2O_2 e 70 cc. d'acqua.

10 cc. di liquido limpido ridussero cc. 29,2 di soluz. di $KMnO_4$ (1 cc. = 0,0003978 di O).

20 cc. di liquido limpido richiesero cc. 4.10 di soluzione $^N/_{10}$ di KOH.

Si calcola per gr. 0,1945 di ThO_2, O att. tissato gr. 0,01909, HCl ancora combinato gr. 0,01349 e quindi:

$$\frac{Th}{O\ attivo} = \frac{1}{1,62}\ ; \quad \frac{Th}{liCi} = \frac{1}{0,503}\ .$$

Preparazione del perossido di torio colloidale.

Venne impiegata una soluzione di cloruro di torio corrispondente a gr. 1,9170 $^0/_0$ di ThO_2. A 40 cc. di questa soluzione si aggiunsero 160 cc. di una soluzione d'acqua ossigenata all'I $^0/_0$ circa.

Non si ebbe alcun precipitato. Il liquido venne posto in un dializzatore e la dialisi fu prolungata per 10 giorni rinnovando continuamente l'acqua nel recipiente esterno. La soluzione colloidale così ottenuta dà col riscaldamento sviluppo di ossigeno, ma resta però limpida.

10 cc. della soluzione colloidale ridussero cc. 17,75 di soluzione di $KMnO_4$ (1 cc. = gr 0,000182 di O). 70 cc. della stessa soluzione diedero gr. 0,2140 di ThO_2 e contenevano gr. 0,00875 di Cl. dosato (secondo Volhard). Da questi risultati si calcola:

$$\frac{Th}{O\ attivo} = \frac{1}{1,53}\ ; \quad \frac{Th}{Cl} = \frac{1}{0,26}$$

2. *Esperienza.* — La soluzione fu preparata come la precedente; la dialisi venne prolungata per 50 giorni.

25 cc. ridussero cc. 38,5 di soluz. $KMnO_4$ (1 cc. = gr 0,000182 di O).

20 cc. ridussero cc. 32,0 di soluz. $KMnO_4$ (1 cc. = gr. 0,000182 di O).

50 cc. diedero gr. 0,1623 di ThO_2.

50 cc. richiesero per la precipitazione del cloro cc. 0,15 di soluzione $N/_{10}$ di $AgNO_3$. Da questi risultati si calcola:

$$\frac{Th}{O\ attivo} = \frac{1}{1,42}\,;\ \frac{1}{1,48}\,;\ \frac{Th}{Cl} = \frac{1}{0,03}\,.$$

Il sistema ternario argento-stagno-piombo.

Nota di N. PARRAVANO.

Per mostrare come in pratica ci si possa servire delle conoscenze acquistate con la discussione fatta recentemente da me e Sirovich sui fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternarî con lacuna di miscibilità allo stato solido [1], e per mostrare nello stesso tempo l'utilità che si ha a servirsi dei principii allora stabiliti per la delimitazione dei diversi campi di stato in cui viene a trovarsi diviso il triangolo delle concentrazioni, svolgo qui la teoria dell'andamento della solidificazione nei miscugli ternari di argento-stagno-piombo.

Le considerazioni che espongo vanno perciò a completare le brevi osservazioni teoriche che in un precedente lavoro sul sistema argento-stagno-piombo ho premesso alla esposizione delle esperienze [2].

Recentemente R. Sahmen [3] ha ampiamente discusso tre casi di cristalli misti ternari con lacuna di miscibilità estesa fino ai sistemi binarî limiti, e comprendenti rispettivamente un punto eutettico od un punto invariante, di primo o di secondo ordine, i quali rientrano nel 3° tipo dei casi limiti di lacuna di miscibilità allo stato solido da noi trattati [4]. La discussione che qui espongo riguarda invece un sistema con due punti invarianti, un eutettico e un punto di trasformazione di primo ordine, e senza cristalli misti ternari.

La supposizione che si fa è che il sistema AB(Sn-Ag) (fig. 1) presenti un composto $D(Ag_3Sn)$ il quale non forma cristalli misti con

(1) Gazz. Chim. Ital., *41*, I, 417, 478, 569, 621 (1911).

(2) Gazz. Chim. Ital., *41*, I, 813 (1911). Nella fig. 1 di questo lavoro a pag. 816 il vertice *n* della retta D*n* deve immaginarsi coincidente con *e*".

(3) Zeit. Phys. Ch., *79*, 421 (1912).

(4) Gazz. Chim. Ital., *41*, I, 631 (1911).

A(Sn) e li forma invece con B(Ag), ma fino ad una certa concentrazione; il sistema BC(Ag-Pb) non presenti cristalli misti, e il sistema CA(Pb-Sn) presenti cristalli misti in un certo intervallo di concentrazione verso C(Pb).

La superficie ζ_s del sistema ternario, ammettendo che in questo non compaiano nè cristalli misti ternari nè composti ternari, è qui tutta costituita dalla superficie binodale, e per determinarne le caratteristiche basta far ruotare un piano che, mantenendosi tangente alle curve ζ_s(AB) e ζ_s(AC), vada successivamente descrivendo la superficie cercata.

La ζ_s(AB) è costituita da un segmento di retta che dalla ordinata ζ del punto A va a quella del punto D, da un altro segmento di retta che dalla ordinata ζ di D va a quella di *r*, e da un tratto

A D r B
s t
C

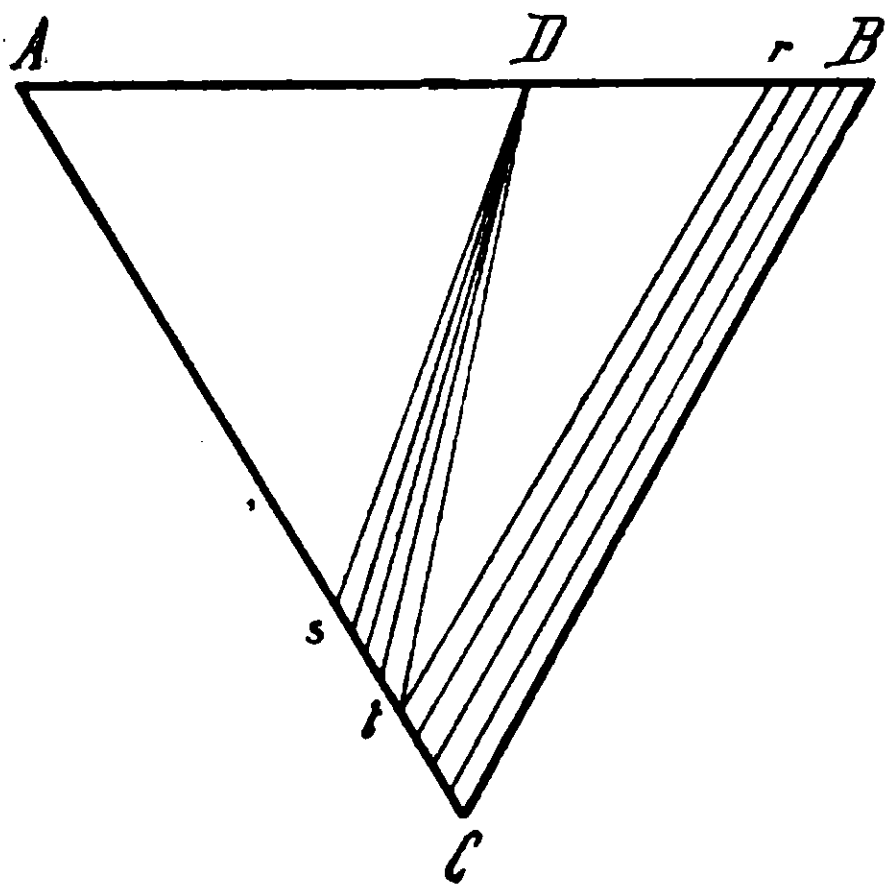



FIG. 1.

di curva che si raccorda a questo segmento e che va dalla ordinata ζ di *r* a quella di B — *r* è la composizione del cristallo misto limite di D e B —.

La ζ_s(AC) è costituita da un segmento di retta che dalla ordinata ζ di A va quella di *s*, e di un tratto di curva che si raccorda a questo segmento e che va dalla ordinata ζ di *s* alla ordinata ζ di C — *s* è il cristallo misto limite di A e C —.

La ζ_s(BC) è un semento di retta che dalla ordinata ζ di B va a quella di C.

Il piano generante la superficie ζ_s può quindi considerarsi partente dalla posizione indivituata dai due segmenti retti di ζ_s(AB) e

ζ_s(AC), i quali partono entrambi da ζ_s(A) e vanno l'uno al punto ζ_s(D) e l'altro al punto $\zeta_s(s)$. In questa posizione il piano generatore della superficie binodale individua il triangolo di tre solidi ADs. Con movimento successivo, esso piano, pur sempre passando per il punto ζ_s(D), si muove sul segmento di curva della ζ_s(AC) fino a comprendere il punto $\zeta_s(r)$, e quindi il segmento di retta ζ_s(Dr), determinando così un nuovo triangolo di tre solidi ζ_s(Drt). Abbandonata questa posizione, il nostro piano, mantenendosi sempre tangente alla ζ_s(AB) ed alla ζ_s(AC) sulla parte curva di esse, termina di descrivere la superficie ζ_s quando la generatrice della superficie binodale originatasi va a passare per i punti ζ_s(B) e ζ_s(C).

La superficie ζ_1 — se, come si fa l' ipotesi, non si presentano lacune di miscibilità allo stato liquido —, è costantemente concava, e, se si prende a considerare il sistema ad una temperatura tanto

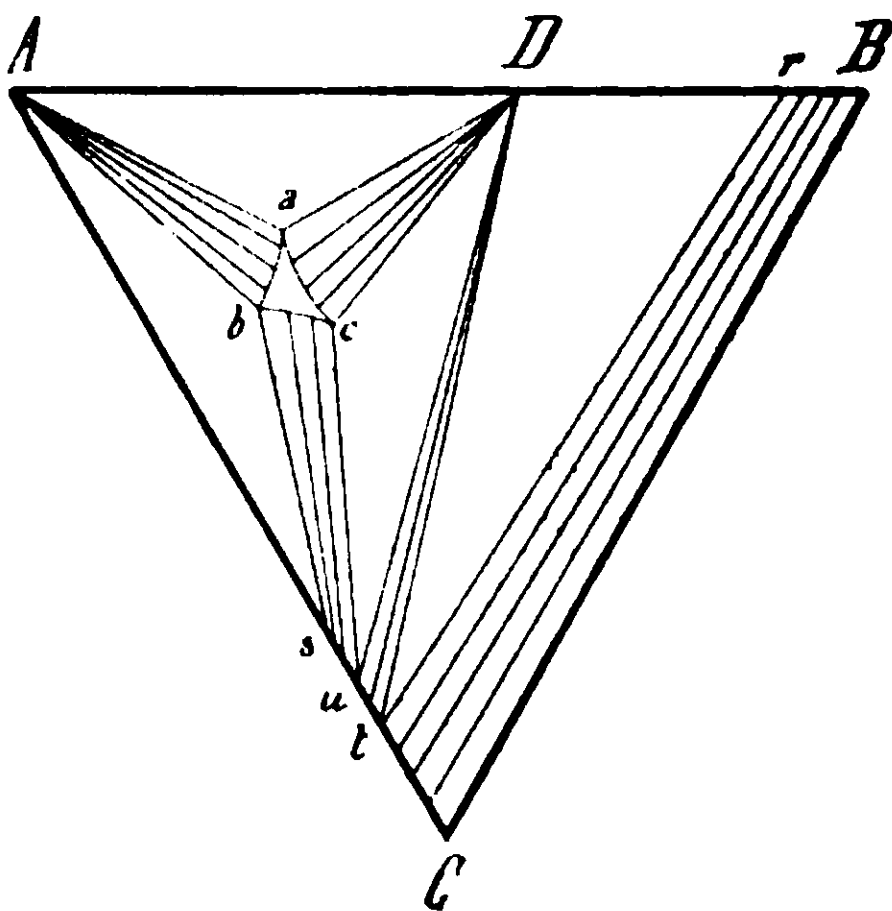



FIG. 2.

bassa che tutti i possibili miscugli esistano solo allo stato solido, giace tutta al di sopra della ζ_s.

In questo caso nel triangolo delle concentrazioni possono distinguersi quattro campi. Nel campo ADs ogni miscuglio è scisso nei tre solidi A, D, s; nel campo sDt ogni miscuglio è costituito di composto D e di un cristallo misto binario della serie st; nel campo Dtr ogni miscuglio risulta di composto D e di cristalli misti r e t; e in fine nel campo tBCr ogni miscuglio è costituito di due solidi, un cristallo misto binario della serie rB e uno della serie tC.

Innalzando la temperatura le due superficie si vanno avvicinando, finchè la ζ_l tocca la ζ_s.

Per trattare del caso che ci interessa, supporremo che il primo contatto avvenga nel triangolo di tre solidi AD*s*. Con successivo innalzamento di temperatura la ζ_l passa al di sotto della ζ_s, ed è possibile tirare tre piani individuanti tre triangoli di tre fasi dei quali due passano rispettivamente per i punti ζ_s(A), ζ_s(D) e ζ_s(A), ζ_s(*s*) e sono tangenti alla superficie ζ_l, ed il terzo, passando per D, oltre ad essere tangente alla ζ_l è anche tangente alla parte rigata della superficie ζ_s compresa al di sopra del campo D*st*.

I tre triangoli di tre fasi ora detti sono raccordati da tre falde rigate della superficie di regola individuante gli equilibri eterogenei, le proiezioni delle quali sono indicate nella fig. 2.

Nel triangolo delle concentrazioni compare quindi il campo *abc* ove esistono miscugli liquidi omogenei.

Per innalzamento della temperatura i punti *a, b, c* vanno descrivendo le curve di equilibrio univariante convergenti nel punto di primo contatto delle superficie ζ, ed i triangoli di tre fasi AD*a*, A*sb* mantengono i loro vertici di solido passanti rispettivamente per i punti A, D, ed A, *s*, mentre il triangolo di tre fasi D*ct* va via via descrivendo col suo lato D*u* il campo di corrispondenza di D col cristallo misto della serie *st*.

Questo finchè il punto *u* non sia andato in *t*. Quando ciò succede si ha un punto invariante, il quale, data la posizione del punto *c* rispetto ai vertici del triangolo di tre solidi D*tr*, deve essere un punto di trasformazione di primo ordine.

Per successivo innalzamento di temperatura, il quadrilatero, che si è formato quando il punto *u* si è portato in *t*, si scinde in due triangoli secondo la diagonale *rc*, e il triangolo delle concentrazioni si presenta allora diviso nei campi che sono indicati nella fig. 3 [1].

Mentre i vertici *d* e *c* dei due triangoli D*dr* e *zcv* descrivono due curve di equilibrio monovariante, il vertice D del primo triangolo si mantiene ivi, il vertice *r* si mantiene nel punto individuante il cristallo

(1) Secondo Schreinemakers (Heterogene Gleichgewichte. 3 Heft. 1 Teil. pag. 73 e 264) le curve di saturazione giacciono o entrambe dentro o entrambe fuori l'angolo di coniugazione. Perciò in questa figura la posizione della *da* deve essere spostata in modo che il suo prolungamento vada a cadere, come quello della *ba,* dentro AaD.

misto limite della serie *Br*, ed il lato *vz* va successivamente descrivendo il campo di corrispondenza dei due cristalli misti binari, l'uno appartenente alla serie *r*B, l'altro alla serie *t*C (vedi fig. 2).

Quando il lato *vz* va a coincidere con il lato BC, anche il vertice *c* si deve portare su BC. Nel nostro caso però, prima che *c* si porti su BC, il vertice *b* si sarà portato sul lato AC, e il vertice *a* sul segmento AD, Con successivo innalzamento di temperatura il punto *d* si porterà anch'esso sul segmento AD. Infine i quattro segmenti di curva *ab, bc, cd*, *da* andranno scomparendo nella maniera nota, e, quando essi saranno scomparsi, tutti i miscugli esisteranno stabilmente solo allo stato liquido.

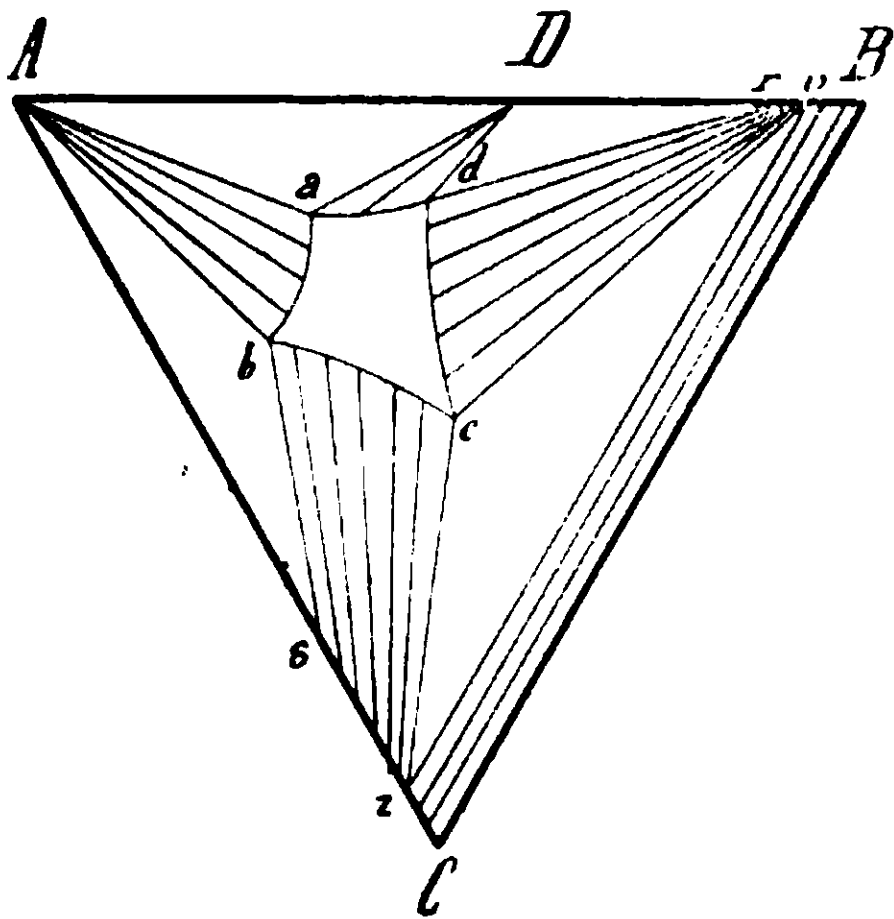



FIG. 3.

Per studiare i fenomeni di solidificazione, tracciamo nel triangolo delle concentrazioni le linee di equilibrio univariante ed i punti invarianti. Si ottiene così la fig. 4 dove è segnata anche la proiezione della superficie finale di solidificazione, proiezione che si presenta simile a quella della superficie binodale mentre ne è ben diverso il significato. Infatti, mentre la superficie binodale è individuata completamente per ogni temperatura e va variando di forma e di posizione coi variare di questa, la superficie di solidificazione viene ad essere descritta col variare della temperatura, e ad ogni temperatura corrisponde una unica linea che è l'isoterma relativa.

Nel caso di cui si tratta, la superficie finale di solidificazione risulta costituita di una falda rigata a generatrici orizzontali stac-

cantisi dal piano $t(BC)$ ed abbassantisi verso il vertice A fino al di sopra dei punti r, t; comprende poi un triangolo di cui i vertici si trovano alla stessa altezza rispettivamente sui punti D, t, r, e quindi una falda elicoidale a generatrici orizzontali, le quali, partendo dalla orizzontale al di sopra di Dt, si abbassano fino al di sopra di s, mantenendosi appoggiate alla verticale per D. Infine la superficie termina con un triangolo i cui vertici si trovano alla stessa altezza sulle verticali per A, D ed s.

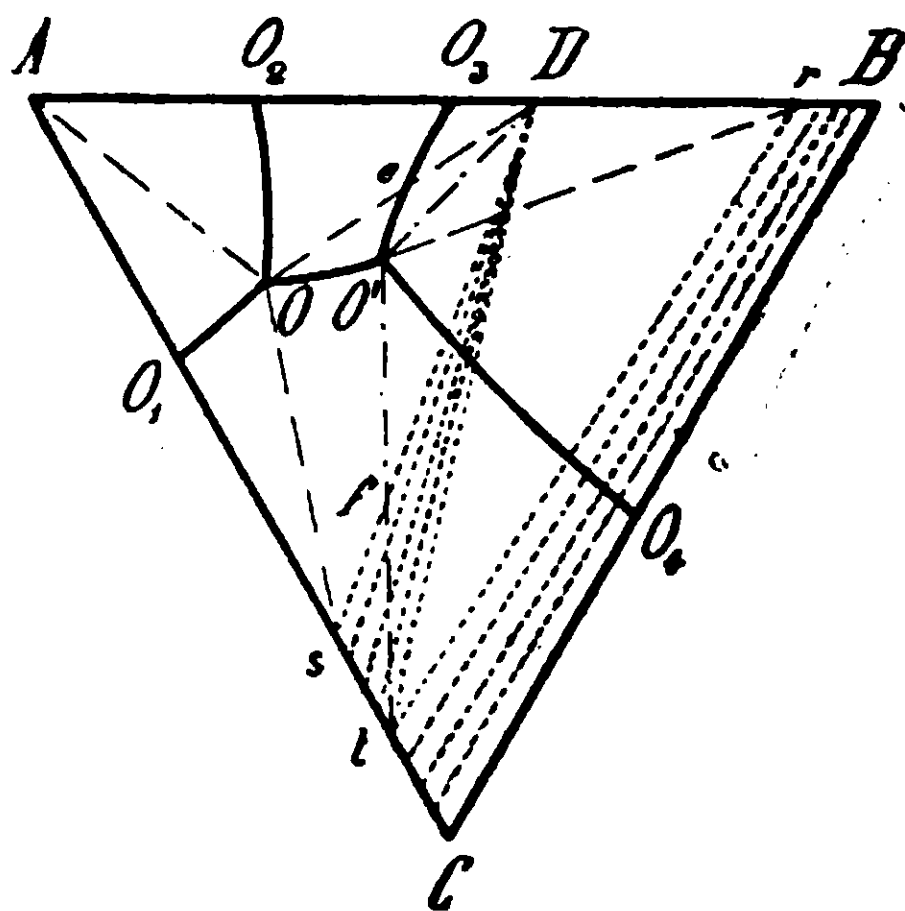
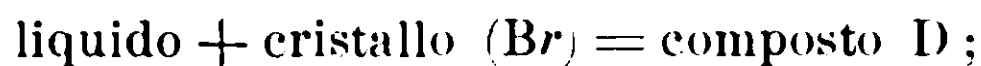



Fig. 4.

Tutti i miscugli del campo BCtO'rB, separando primariamente un cristallo misto binario della serie Ct o Br, pervengono sulla linea di equilibrio univariante O_4O': però quelli compresi nel campo BCtrB dànno origine a liquidi che non giungono in O', ed al termine della solidificazione risultano costituiti di due cristalli misti binari, uno della serie Br, l'altro della serie Ct.

I miscugli compresi nel campo rO'O_3Dr pervengono sulla linea di equilibrio univariante O_3O' separando primariamente un cristallo misto della serie Br; però, di essi, solo quelli del triangolo DO'r pervengono con separazione secondaria in O'. Quelli del campo O_3O'DO_3, giunti sulla O_3O', la seguono, finchè in essi si compie la reazione

$$\text{liquido} + \text{cristallo (B}r) = \text{composto D};$$

ma, data la loro posizione, dopo che il punto che li rappresenta è stato toccato dal lato rd (fig. 3) del triangolo di tre fasi, essi ven-

gono toccati dal lato D*d*: allora l'intera quantità di solido (B*r*) scompare, l'equilibrio torna ad essere bivariante, il liquido abbandona la curva O_3O', e, seguitando a separare D, si porta sulle curve univarianti O_2O, O'O, a seconda che appartiene rispettivamente al campo D*e*O_3D oppure D*e*O'D.

Giunto il liquido su queste curve, esso separa, oltre a D, rispettivamente il solido A o il cristallo misto della serie *ts*, e si porta in O dove finisce di solidicare separando A, D ed *s*.

Circa la fine della solidificazione dei miscugli compresi nel quadrilatero *rt*O'D — i quali abbiamo visto che dànno tutti origine ad un liquido che perviene in O' — basta notare che i miscugli del triangolo D*rt* sono compresi nel triangolo dei solidi che dà origine insieme al triangolo di tre fasi D*t*O' al punto invariante O', e quindi debbono finire di solidificare in O', mentre i miscugli del triangolo D*t*O', dopo una fermata in O' ove ha luogo la reazione

liquido + cristallo *r* = cristallo D + cristallo *t*,

seguitano a solidificare lungo la O'O perchè la loro posizione è tale che, prima che il liquido si esaurisca nel reagire, l'intera quantità di *r* presente è scomparsa, e l'equilibrio torna ad essere univariante. Perciò il liquido originatosi segue la linea O'O separando D e un cristallo misto della serie *st*, e quindi i miscugli dei triangolo D*ft* terminano di solidificare prima di arrivare in O, venendo essi toccati dal lato di corrispondenza solido-solido del triangolo di tre fasi che dà origine alla falda elicoidale della superficie di solidificazione che si estende al di sopra del triangolo D*st*. I miscugli del triangolo DO'*f* dànno origine a liquidi che pervengono in O, dove completano la solidificazione separando A, D, *s*.

I miscugli del campo O'*ts*OO', dopo aver separato primariamente un cristallo della serie C*s*, pervengono sulla linea di equilibrio univariante OO': i miscugli del triangolo *fts* terminano di solificare separando secondariamente D e un cristallo misto della serie *ts*, senza giungere in O, e i miscugli del campo O'*fs*OO' pervengono, con separazione secondaria di D e di un cristallo misto della serie *ts*, in O, dove finiscono di solidificare separando i solidi A, D, *s*.

I miscugli del campo O*s*O_1O giungono sulla curva di equilibrio monovariante O_1O separando primariamente un cristallo misto della serie C*s*, e, dopo aver separato secondariamente A ed *s*, terminano di solidificare in O separando A, D ed *s*.

I miscugli del campo $O_3O'OO_2$ separano primariamente D, secondariamente D ed A, oppure D e un cristallo misto delia serie *ts* a seconda che appartengono al campo $O_3eOO_2O_3$ oppure all'altro $eOO'e$ e terminano di solidificare in *s*, separando A, D ed *s*.

I miscugli del campo $O_2OO_1AO_2$ separano primariamente A, secondariamente A e D oppure A ed *s* a seconda che appartengono al campo AO_2OA oppure a quello AOO_1A, e terminano di solidificare in O separando A, D ed *s*.

Roma — Istituto chimico della R. Università.

Sulle due forme del decaidro-β-naftolo.
(Un caso particolare di stereochimica).
Nota di LUIGI MASCARELLI e GIACOMO RECUSANI

(Giunta il 26 marzo 1912).

In seguito ad alcune ricerche, che già da alcun tempo mi ero proposto di intraprendere e che vennero ritardate per cause da me indipendenti, mi era indispensabile avere a disposizione una certa quantità di decaidro-β-naftolo puro. Mi rivolsi perciò alla cortesia già altra volta sperimentata, del capitano dott. Wladimir Ipatiew: egli ebbe ad inviarmi buona quantità di tale prodotto ottenuto col suo processo di idrogenazione in presenza di nickel e sotto forte pressione di idrogeno [1]. Mi sento in dovere quindi di porgergli i miei ringraziamenti più vivi.

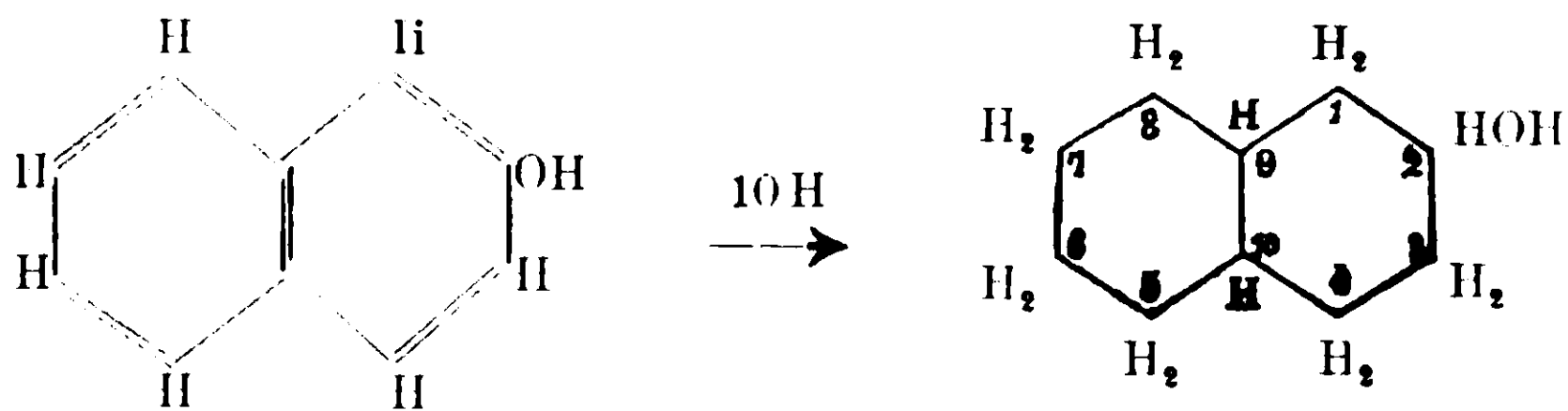
Per le esperienze, che mi proponevo di fare, dovevo conoscere in modo sicuro il punto di fusione del decaidro-β-naftolo, poichè, come risulta dalla letteratura, questa sostanza fu preparata a breve distanza di tempo da Leroux [2] e da Ipatiew [3]. Il primo l'ottenne idrogenando il β-naftolo in presenza di nickel, secondo il metodo di Sabatier e gli assegnò il punto di fusione 75° e quello di ebollizione 238°; il secondo invece lo preparò sotto pressione, come è accennato dianzi, e gii assegnò il punto di fusione 99-100° e quello di ebolli-

[1] Ber. d. d. Ch. Ges. *40*, 1288 (1907).
[2] Compt. Rend. *140*, 590 (1905).
[3] Loc. cit.

zione 242-244°. Nella purificazione del prodotto avuto dalla cortesia del capitano Ipatiew ebbi occasione di accertare che in esso sono contenute le due forme sopradette, le quali possono separarsi solo in seguito ad un lento processo di cristallizzazione frazionata (vedi particolari nella parte sperimentale).

I due prodotti isolati e convenientemente purificati per cristallizzazione dell'etere di petrolio, mostrano rispettivamente i caratteri attribuitigli dai due autori. L'uno fonde a 75°, l'altro a 103°: entrambi hanno la stessa composizione centesimale, come risulta, oltre che dalle analisi degli autori citati, anche da quelle più sotto riportate: entrambi posseggono in acido acetico la stessa grandezza molecolare e cioè quella corrispondente al decaidronaftolo: entrambi sono stabili al permanganato potassico a freddo, sia in soluzione neutra sia in soluzione acida, ciò che esclude trattarsi in un caso di un prodotto idrogenato per rispetto all'altro.

Stabilita così l'esistenza di due forme per il decaidro-β-naftolo, vediamo quale ne sia la causa.

Si sarebbe potuto pensare ad un fenomeno di dimorfismo presentato dalla sostanza in parola, se la presenza di atomi di carbonio asimmetrico nella molecola del prodotto idrogenato non permettesse di prevedere l'esistenze delle due forme. Nel processo di idrogenazione completa del β-naftolo, che può indicarsi collo schema:

vengono a costituirsi nella molecola del decaidroderivato tre atomi di carbonio asimmetrici tra loro disuguali (quelli segnati con 2, 9, 10).

Dalla teoria generale si rileva subito che gli isomeri possibili devono essere $2^3 = 8$, e cioè quelli corrispondenti allo schema seguente:

	A		B		C		D	
C 9	+	+	−	−	+	+	−	−
C 10	+	+	−	−	−	−	+	+
C 2	+	−	+	−	+	−	+	−
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*

Vale a dire i due atomi di carbonio asimmetrico 9 e 10 (prendendo dapprima in considerazione questi) potranno teoricamente essere entrambi destrogiri (tipo A) o entrambi sinistrogiri (tipo B) oppure il 9 potrà essere destrogiro e il 10 sinistrogiro (tipo C) o viceversa (tipo D). Ognuno di questi quattro, venendo ad accoppiarsi col terzo atomo di carbonio asimmetrico (quello in posizione 2) potrà dar luogo alle 8 forme *a, b, c, d, e, f, g, h* a seconda che quest'ultimo atomo di carbonio asimmetrico sarà destrogiro o sinistrogiro.

Però non tutti questi isomeri prevedibili teoricamente possono esistere in realtà, poichè i due atomi di carbonio asimmetrico 9 e 10 fanno parte contemporaneamente di due nuclei diversi, i quali evidentemente impediscono quello scambio reciproco dei vari gruppi sostituenti, che, secondo i principii teorici della stereoisomeria, deve ammettersi perchè sia possibile l'esistenza di tutte le forme prevedibili teoricamente. La presenza dei due nuclei, a cui appartengono ad un tempo i due atomi di carbonio 9 e 10, costringe questi due atomi di carbonio ad assumere solo alcune delle configurazioni prevedibili e precisamente le C e D.

I due atomi di carbonio asimmetrico 9 e 10 si trovano legati nella molecola del decaidronaftolo in modo analogo a quello già messo in rilievo in questo stesso Laboratorio da Piccinini ([1]) a proposito delle proprietà ottiche del nucleo granatanico e tropanieo, da Aschan ([2]) a proposito della stereochimica dei sistemi ciclici, e poco più tardi dallo Skraup ([3]).

E però gli atomi di carbonio 9 e 10 devono sempre avere configurazione opposta, ciò che fa sì che gli isomeri appartenenti ai tipi A e B non possono praticamente esistere e conseguentemente neppure le forme *a, b, c, d,* che da questi deriverebbero.

E' evidente che si giunge ad eliminare le costituzioni A e B

([1]) Gazz. chim. ital., *30*, I, 125, (1900).
([2]) Liebig's Ann. *316*, 204 (1901).
([3]) Ber. d. d. Ch. Ges. *35*, 3981 (1902).

solo se si esclude l'esistenza di anelli contorti, cioè se si ammette che tutti gli atomi di carbonio facenti parte di un dato segmento di ciclo giacciano in un piano; finora il numero di isomeri osservato per i composti omociclici conduce alla conclusione che non possono esistere altro che anelli piani. L'esistenza di anelli contorti può ammettersi solo in casi del tutto particolari, come in composti di natura anidridica (es. anidridi di acidi transidroftalici [1]).

Le quattro configurazioni possibili *e*, *f*, *g*, *h* sono tra loro due a due antipodi ottici e precisamente *e* è l'antipodo di *h*, ed *f* di *g* per cui potranno unirsi fra loro a costituire i due racemi.

Secondo la teoria quindi le due forme del decaidro-β-naftolo fondenti rispettivamente a 75° e 103° sarebbero da considerarsi come due racemi, che attendono la scissione nei loro antipodi ottici.

E' chiaro che nelle stesse condizioni di asimmetria molecolare si trovano tutti i derivati monosostituiti della decaidronaftalina. sia che essi derivino per sostituzione in posizione α, sia in posizione β (es. l'α-decaidronaftolo, le α- e β-decaidronaftilamine ecc.); come pure parecchi derivati bisostituiti della decaidronaftalina [es. i naftandioli o decaidronaftilglicoli e i due dibromonaftani di Leroux [2]] nei quali ultimi l'asimmetria generale della molecola si modifica per la presenza di un quarto atomo di carbonio asimmetrico, che può rendere asimmetricamente uguali i due atomi di carbonio 9 e 10. Così pure possono presentare la stessa asimmetria alcuni derivati della naftalina non completamente idrogenata. In generale, mostrano tale asimmetria tutte le sostanze che contengono due atomi di carbonio legati fra loro sia direttamente per una valenza, sia per una catena o ponte a più atomi [3], ed aventi altre due valenze impegnate in nuclei fra loro disuguali sia per costituzione che per configurazione.

Sarà còmpito di una prossima Nota il raccogliere dalla letteratura i principali dati sperimentali i quali si accordano colla teoria.

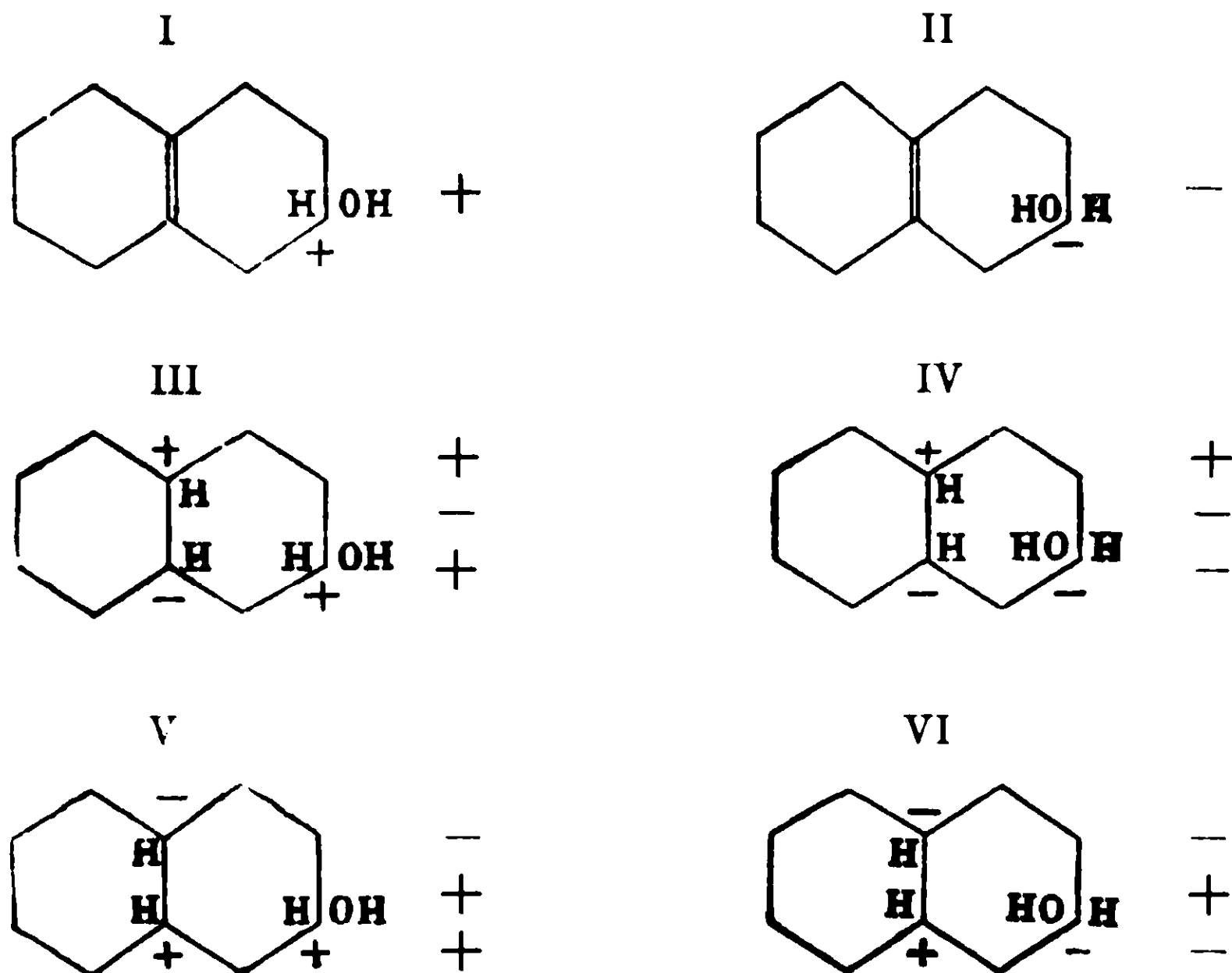
Gli isomeri del decaidronaftolo prendono origine dal modo con cui viene colmato il doppio legame centrale nel processo di idrogenazione, e però negli schemi I, II, che sono l'immagine speculare l'uno dell'altro ed appartengono alla serie *cis* e *trans*, non è indiffe-

(1) P. Jacobson, Ber. d. d. Ch. Ges. 35, 3984 (1902).
(2) Ann. de Chimie et de Physique (8) 21, 477, 495 (1910).
(3) In casi speciali questo ponte deve soddisfare a condizioni particolari.

rente se l'idrogeno rompe il legame doppio a destra o a sinistra. Le configurazioni III, IV, V, VI che ne risultano, rappresentano quelle spettanti ai vari decaidro-β-naftoli stereoisomeri capaci di esistere:

I II

III IV

V VI

E' degno di essere menzionato il fatto che se il gruppo alcoolico secondario del decaidronaftolo (α oppure β) subisce l'ossidazione a gruppo chetonico, scompare l'atomo di carbonio asimmetrico, che occupa la posizione 1 o 2, ma rimangono i due centrali 9 e 10,i quali, sebbene posseggano configurazione opposta, possono ancora dar luogo a due naftanoni isomeri attivi e antipodi, perchè sono fra loro diversamente asimmetrici.

Come si vede la stereochimica dei derivati della decaidronaftalina è identica a quella dei derivati del canfano.

PARTE SPERIMENTALE

(in collaborazione col laureando sig. Giacomo Recusani).

Il prodotto della idrogenazione del β-naftolo, avuto dal capitano Ipatiew, si presentava come una massa cristallina bianca translucida. Esso non venne preso in esame, per ragioni indipendenti dalla nostra volontà, che dopo un anno e mezzo circa. In questo frattempo venne conservato in vaso chiuso ed al buio, però si notò che esso aveva assunto un lieve color giallo e che si era separato in due strati, uno solido pastoso, l'altro oleoso, gialliccio, denso. Non fu possibile procedere alla separazione per filtrazione causa la pastosità della parte cristallina, per cui si sottopose a distillazione frazionata nel vuoto. Tutto il prodotto bolliva tra 125-127° a 13-14 mm. Ripetuto il frazionamento si separarono le tre porzioni:

I)	p. eboll.	135°	a 23-24 mm.
II)	»	136°	»
III)	»	136-137°	»

La frazione III cominciò a separare dopo due giorni, cristalli bianchi esili, che vennero raccolti su filtro e lavati con etere di petrolio. Fondevano a 100° circa. Le frazioni I e II invece non separarono materia cristallina neanche dopo prolungato riposo. Provammo a favorire la cristallizzazione immergendo il liquido in miscugli frigoriferi ed anche in miscela di anidride carbonica ed etere, ma, in quest'ultimo caso, specialmente, tutta la sostanza si rapprese in massa solida vetrosa, trasparente, la quale tosto produceva in seno a sè stessa numerose screpolature accompagnate da crepitio e da rumore simile a massa di vetro che si vada frangendo: nel successivo riscaldamento graduale la massa si trasformava in liquido più o meno denso.

Diciamo per incidenza che il contegno di questo prodotto nel raffreddamento repentino è assai istruttivo, perchè esso è in buon accordo col concetto che generalmente si ha circa lo stato amorfo: quello, cioè, che acquistano le sostanze quando si trovano allo stato di sopraraffreddamento metastabile e che è contrassegnato fra l'altro dalla mancanza di un punto di fusione netto, appunto perchè esso è la continuazione graduale dello stato liquido.

Potemmo separare altra sostanza cristallina solo aggiungendo etere

di petrolio bollente a 30-70° al liquido oleoso e lasciando a lungo la miscela a — 30-40°. Ripetendo molte volte questo trattamento ottenemmo varie porzioni cristalline, di cui alcune fondevano tra 65-73°, altre tra 80-90°.

Tutte le porzioni fondenti sotto i 75° vennero ripetutamente cristallizzate dall'etere petrolico: si ebbero cristalli ben sviluppati, appiattiti e trasparenti, fondenti a 75°. Dalle porzioni fondenti sopra 80° si ebbero nello stesso modo cristalli prismatici, filiformi, soffici, bianchissimi dal p. f. 103.

Le due specie di cristalli sono un po' solubili a caldo nell'acqua e cristallizzano per raffreddamento, abbastanza solubili a caldo in etere di petrolio, solubilissime in alcool, in acido acetico e negli ordinari solventi organici. In generale i cristalli fondenti a 103° sono meno solubili di quelli fondenti a 75°.

L'analisi elementare diede i valori seguenti:

I. Gr. 0,1638 di sostanza fondente a 75° diedero gr. 0,4691 di CO_2 e gr. 0,1728 di H_2O;

II. Gr. 0,1279 di sostanza fondente a 103° diedero gr. 0,3649 di CO_2 e gr. 0,1354 di H_2O;

quindi in 100 parti:

	Calcolato $C_{10}H_{18}O$	Trovato Sostanza fondente a 75°	Trovato Sostanza fondente a 103°
C	77,92	78,10	77,81
H	11,68	11,80	11,85

Il peso molecolare determinato crioscopicamente in acido acetico, diede il risultato seguente:

	Concentrazione	Abbassamento (Δ)	Peso molec. ($k = 39$)	
p. f. 75°	0,8606	0°,215	156,1	$C_{10}H_{18}O = 154$
	1,8010	0°,48	146,3	
p. f. 103°	1,103	0°,265	162,3	
	2,150	0°,58	144,6	
	1,843	0°,485	148,2	
	3,722	0°,98	148,1	

La stabilità al permanganato potassico è uguale per entrambi: essi sono stabili sia in soluzione neutra che in soluzione acida.

Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

Sugli spettri del silicio e del fluoro in tubo di Geissler
Nota di C. PORLEZZA.

Giunta l'8 aprile 1912.

Lo spettro del fluoro è stato più volte oggetto di studio; ciò nonostante, esso è conosciuto, e con poca esattezza, solo in parte; a quanto mi consta, non è stato mai fatto uso, in tale studio, di grandi dispersioni e sopratutto di spettografi a reticolo.

Dello spettro del silicio non mancano invece misure abbastanza esatte; esse sono però quasi esclusivamente limitate alla parte ultravioletta.

Dato l'argomento oltremodo interessante sia in sè, sia in vista delle relazioni, ancora ignote, tra lo spettro nel fluoro e quello degli altri alogeni, ho creduto non fosse inutile cercare di conoscere più a fondo lo spettro del fluoro; dato il metodo seguito, e che esporrò tra poco, veniva poi di conseguenza uno studio complementare dello spettro del silicio.

Lo spettro di quest'ultimo elemento fu studiato anche in tempi non recenti, adoperando, come mezzi di produzione di esso spettro, l'arco, le scintille fra elettrodi di silicio, tubi a cloruro, bromuro e fluoruro di silicio.

Plücker (1), Salet (2), Ciamician (3) mediante scintille d'induzione attraverso cloruro di silicio (Plücker) o cloruro e fluoruro di silicio (Salet, Ciamician) ottennero lo spettro del silicio nella parte rosso-verde. Salet adoperò anche la scarica fra elettrodi di silicio, e in quest'ultimo modo operarono anche Eder e Valenta (4), Exner e Hascheck (5); de Gramont (6) otteneva invece lo spettro dai silicati; Lokyer (7) adoperò tubi a vuoto contenenti $SiBr_4$; sebbene poco ana-

(1) Pogg. Ann. 107, pag. 851 (1859).

(2) Ann. ch. phys. [4] 28 pag. 65 (1873).

(3) Wien. Ber. 82, II p. 425-457 (1880).

(4) Beiträge zur Photochemie — Wien 1904, I parte, pag. 75.

(5) Non avendo potuto avere la memoria originale, mi sono riferito al lavoro di Lokyer, che riporta i dati di Exner e Hascheck.

(6) Comptes Rendus voi. 124, pag. 192.

(7) Proc. Roy. Soc. voi. 67, p. 405 (1900).

logo, almeno nella parte che a me interessava, allo spettro ottenuto nei modi accennati, rammenterò anche lo spettro d'arco studiato da Rowland [1]. J. Lunt, in un suo lavoro abbastanza recente [2], fa una critica accurata dello spettro del silicio; egli usa un tubo di Geissler a $SiFl_4$ e separa lo spettro del silicio da quello del fluoro opportunamente regolando l'intensità della scarica; dal suo studio risulta altresì una lista di linee appartenenti al fluoro; anche Salet [3] e Ciamician trovarono nelle esperienze citate alcune righe rosse appartenenti al fluoro; altre, oltre queste, ne trovò Moissan [*] pure nel rosso, operando nel seguente modo: faceva avvenire le scariche d'induzione nel fluoro, acido fluoridrico, fluoruro di silicio, trifluoruro e pentafluoruro di fosforo e tetrafluoruro di carbonio; le linee comuni erano del fluoro [4]. Degli altri autori che si occuparono dello spettro del silicio nella estrema parte ultravioletta (da 320 $\mu\mu$ in giù) non parlerò, perchè date le difficoltà sperimentali inerenti al metodo da me impiegato, non ho potuto estendere a tale campo le mie ricerche.

I dati forniti dagli osservatori citati si troveranno riuniti coi miei nelle tabelle unite a questa Nota.

Dai lavori ora brevemente esposti scaturisce che il metodo migliore per la ricerca è quello usato da Moissan; nella ordinaria pratica di laboratorio esso è però di assai difficile impiego, richiedendosi mezzi non comuni; io ho preferito quindi ispirarmi ancora al vecchio metodo di Salet ed ho confrontato fra loro gli spettri forniti da tubi di Geissler a tetracloruro e tetrafluoruro di silicio; le linee comuni ai due spettri erano dei silicio, le altre (nello spettro del tetrafluoruro di silicio) erano del fluoro; come mostrerò, tale metodo conduce a risultati abbastanza sicuri. Vero è che J. Lunt nel citato suo lavoro asserisce che lo spettro del silicio ottenuto dal cloruro è molto diverso da quello ottenuto dal fluoruro; infatti, egli osserva, le linee 4089,1 e 4116,4 del silicio (righe che compaiono ad alta tempe-

(1) Astron. and Astrophys. 12, 321 (1894).

(2) Proc. Roy. Soc. London, voi. 76 A. p. 118 (1908).

(3) C. R. 1909 pag. 937-940 (1889); Ann. chim. et phys. (0) 35, p. 125-144 (1891).

(*) Loc. cit., pag. 35.

(4) Anche altri hanno eseguito ricerche sullo spettro del fluoro, ma siccome i loro dati mancano o non sono utilizzabili, li ometto. Per la bibliografia v. Kayser-Handbuch des Spectroscopie, Voi. V, 1910 pag. 444.

ratura) compariscono molto deboli nello spettro del tetracloruro, mentre in quello del tetrafluoruro acquistano, in certe condizioni [1] un'intensità comparabile con quella delle altre linee più forti del silicio; Lunt invoca anche i lavori di Lokyer [2], secondo i quali negli spettri dei cloruri metallici si osserva che le righe corte, (e quindi presumibilmente le linee corrispondenti ad alte temperature) del metallo, non compaiono; la presenza del cloro avrebbe quindi l'effetto, apparentemente, di abbassare la temperatura del gas e quindi di estinguere le linee che richiedono la più alta temperatura per la loro produzione.

Che una differenza nel comportamento dei due composti anzidetti (tetracoluro e tetrafluoruro di silicio) vi debba essere, almeno teoricamente, è evidente; infatti il secondo composto è molto più stabile del primo, occorre quindi una temperatura più elevata per dissociarlo. Questo non toglie però che si possano trovare delle condizioni nelle quali i due spettri (per ciò che riguarda il silicio) appaiono quasi identici; risulta infatti dalle mie esperienze che ciò si avvera principalmente: dai 5 ai 10 mm. di pressione e in particolar modo dai 30 ai 40 mm. di pressione; ciò non contraddice menomamente i dati di Lunt, ma fa soltanto vedere come — e questo per me era il più importante — in opportune condizioni gli spettri forniti dai due composti siano perfettamente comparabili.

In tutte le esperienze ho usato lo stesso rocchetto di Ruhmkorff e to stesso condensatore (di media grandezza), nè mai quindi sono arrivato a quell'intensità di scarica cui accenna Lunt e per la quale si ha che non la sostanza contenuta nel tubo di Geissler, ma il materiale stesso di questo viene disgregato e partecipa alla produzione dello spettro.

Quanto ai dispositivi impiegati per ottenere tubi di Geissler contenenti il tetracloruro e il tetrafluoruro di silicio, non ho trovato accenni sufficienti nelle pubblicazioni degli osservatori precedenti, o

(1) Precisamente, secondo le osservazioni di Lunt, a 12,5 mm. lo spettro del tetrafluoruro di silicio, non dà le linee menzionate, usando un piccolo condensatore, mentre le altre linoe del silicio sono molto pronunciate; ma a 3 mm., pur usando lo stesso condensatore, le righe 4089,1 e 4116,4 compaiono assai intense; in queste ultime condizioni invece nello spettro del tetracloruro di silicio tali linee sono straordinariamente deboli.

(2) Phil. Trans. voi. 163, pag. 258 (1873).

almeno non mi è parso fossero ideati nel miglior modo; esporrò quindi brevemente il procedimento da me seguito.

Per ciò che concerne il Geissler a $SiFl_4$, ho cercato di eliminare tutte le cause che potessero influire sulla purezza del gas; il piccolo apparecchio impiegato è mostrato dalla Fig. 1. Dopo essiccamento completo dell'apparecchio, dall'apertura *a* veniva introdotta la mescolanza in polvere di silice pura (previamente arroventata) e di fluoruro di calcio nel palloncino *A* che veniva quindi chiuso alla lampada in *a*. In *B* mediante *b* si introduceva poi l'acido solforico concentrato (previamente bollito e lasciato raffreddare in essiccatore ad anidride fosforica), dopo di che l'apparecchio veniva in *b* messo in comunicazione colla pompa a mercurio. Fatto il vuoto, si scaldava il palloncino *A* onde eliminare dalla sostanza ogni traccia d'aria o d'umidità ad essa aderente; quando nel Geissler *C* il vuoto si manifestava così spinto, che la scarica non passava quasi più, si staccava l'apparecchio chiudendolo col dardo in *b*. Bastava poi inclinare il serbatoio *B* perchè parte dell'acido solforico andasse in *A* e desse luogo alla produzione di $SiFl_4$; limitando a un dipresso la quantità di acido solforico che entrava, si poteva ottenere nell'apparecchio una pressione a piacere [1].

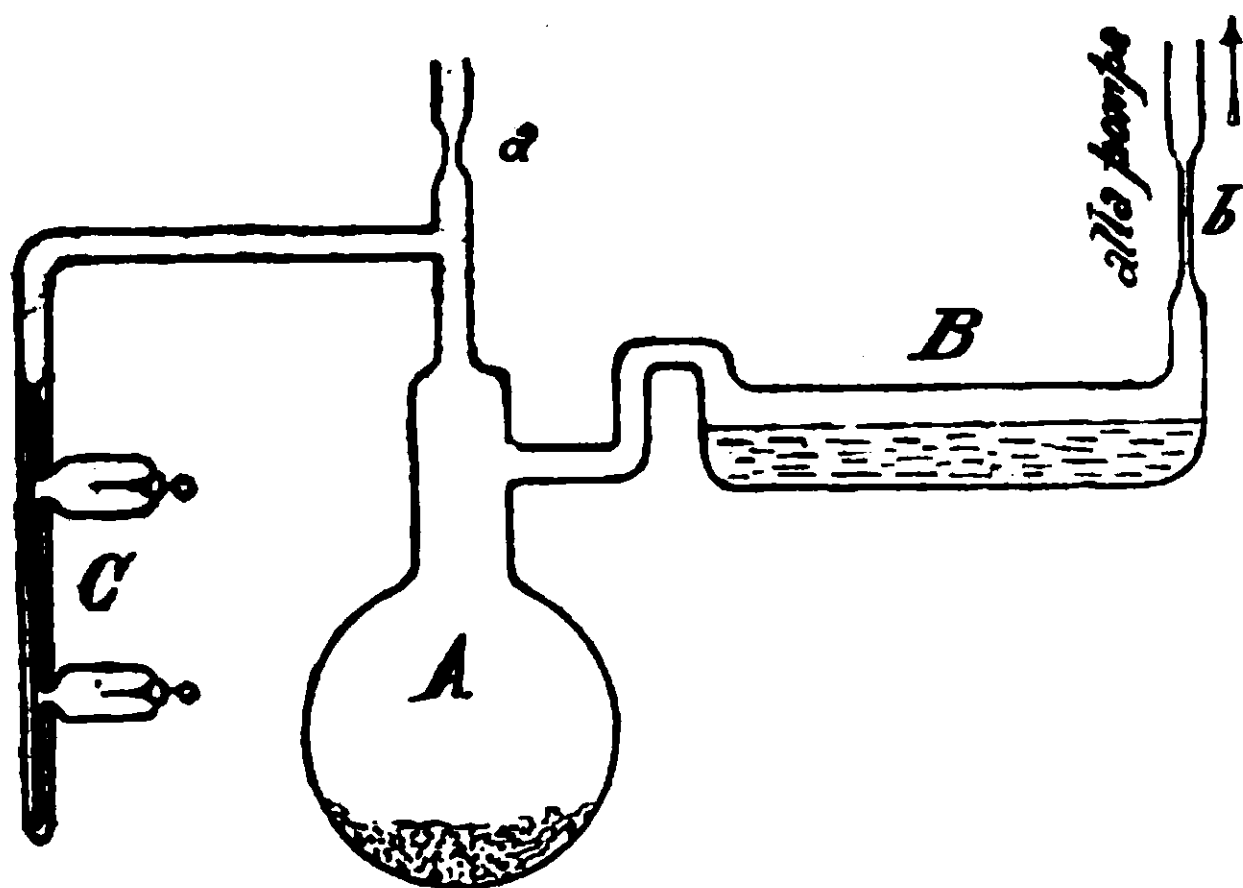



Fig. 1.

(1) Essendo l'apparecchio sprovvisto di manometro (onde evitare introduzione di vapori di mercurio) ho dovuto ricorrere, per determinare, la pressione, ad un artificio: Un altro Geissler pressochè della stessa lunghezza (cioè tale che la distanza fra due elettrodi fosse presso a poco la stessa) di quello dell'apparecchino, veniva collegato alla pompa munita di manometro; mettendo i due Geissler in derivazione sullo stesso rocchetto e facendo agire la pompa, si arrivava a un punto in cui la scarica cessava di passare in uno dei Geissler, per attraversare l'altro. — Questo punto, che naturalmente è approssimativo, corrispondeva ad una pressione che veniva adottata come quella regnante nell'apparecchio.

Per il tetracloruro di silicio ho dovuto procedere in altro modo, anche perchè tale composto possiede, a temperatura ordinaria, una tensione di vapore relativamente forte. Ho preparato il prodotto servendomi del metodo di Gattermann [1] cioè preparando da magnesio e silice il silicio amorfo e clorurando la massa portata al rosso in tubo infusibile; il prodotto ottenuto, previamente trattato con mercurio e con sodio, venne ripetutamente distillato.

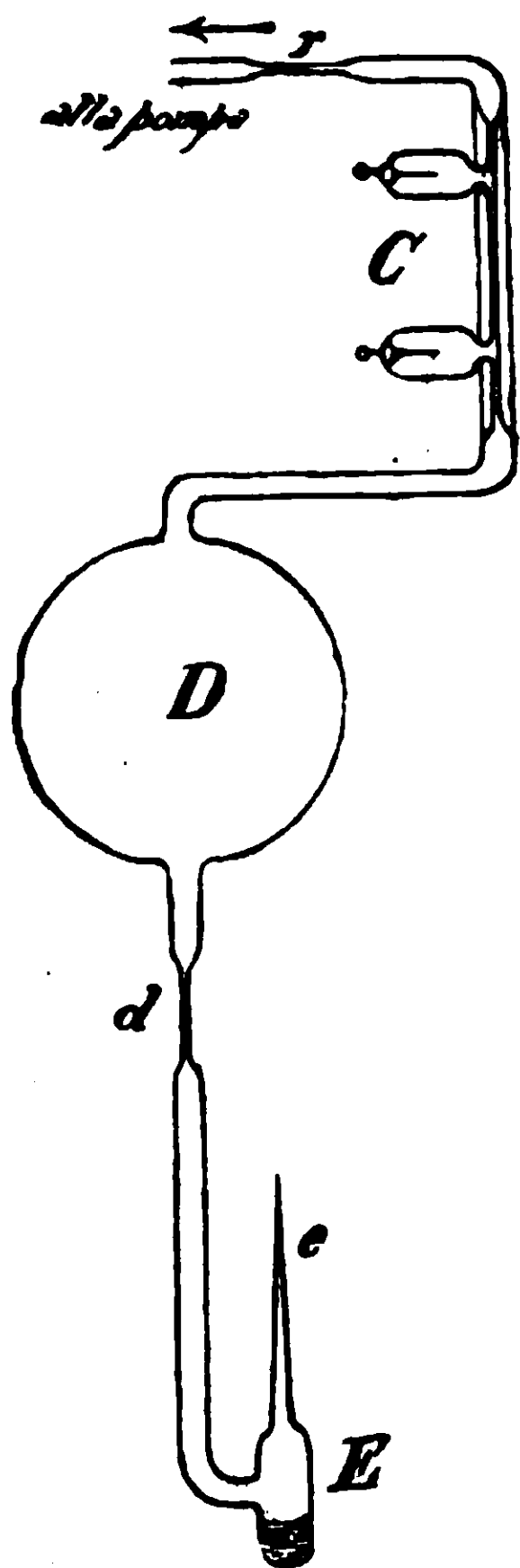



Fig. 2.

Il dispositivo impiegato per le esperienze è rappresentato dalla Fig. 2; *E* è il piccolo serbatoio dove veniva introdotto per *e* il tetracloruro di silicio (circa 3 cm.^{3}), *D* è un recipiente di circa 150-200 cm.^{3} di cui fra poco dirò lo scopo; *C* è il Geissler, che per la sua estremità superiore collega il tutto colla pompa a mercurio. Fatto il vuoto nell'apparecchio mentre *E* era immerso in una miscela refrigerante (adoperavo anidride carbonica solida ed etere), toglievo il recipiente contenente questa e continuavo ad estrarre colla pompa vapori di $SiCl_4$ fino ad evaporazione di metà ricca della quantità di composto inizialmente introdotta. Staccavo allora *E* chiudendo col dardo in *d* e seguitavo poi a far funzionare la pompa finchè non era raggiunta la pressione voluta; chiudevo infine *r* alla fiamma e staccavo l'apparecchio.

Quanto ai tubi di Geissler usati ho cercato che fossero più piccoli che possibile onde rendere minima la distanza fra gli elettrodi; infatti con ciò si ha il vantaggio di poter lasciare nel Geissler, a parità di intensità di scarica, una pressione relativamente molto più forte che nei lunghi tubi ordinari. A questo scopo saldavo direttamente i due tubetti in cui erano innestati gli elettrodi di platino ad un capillare (v. Fig. 1 e 2) in modo che questo venisse ad avere 3-3,5 cm. di lunghezza; siccome in questo caso il materiale gassoso che si trova nel Geissler viene ad essere molto piccolo, e quindi i tubi si esaurirebbero facilmente, bisogna aumentare in qualche modo

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 22, p. 186 (1889).

la quantità di gas o vapore presente; è per questo che al Geissler a $SiCl_4$ della Fig. 2 è e resta connessa la grossa bolla *D*; nel caso del tetrafluoruro ciò non occorreva bastando allo stesso scopo il palloncino *A* e lo spazio libero di *B*.

Per quanto riguarda le osservazioni spettroscopiche, ho dovuto tralasciare lo studio dell'estrema parte ultravioletta per la difficoltà di trovare un mastice che permettesse di saldare una lamina di quarzo ai Geissler, e che nello stesso tempo resistesse all'azione distruttrice delle sostanze gassose impiegate. Ciò è accaduto anche a coloro che studiarono lo spettro del cloro; anzi debbo osservare che anche nel caso del tetracloruro di silicio si ha una parziale distruzione degli elettrodi di platino e consecutiva volatilizzazione del cloruro di platino, come già Eder e Valenta riscontrarono per il cloro puro [1].

Per lo studio degli spettri si adoperò lo stesso spettografo a reticolo usato per il caso dell'idrogeno [2]; tutte le lastre usate furono della Ditta « Wratten & Wainwright » di Croydon.

Le fotografie vennero prese quasi tutte nel I ordine del reticolo, ma per la parte bleu e fino all'inizio dell'ultra violetta, si fecero fotografie anche nel II ordine; il campo fotografato va da 678 a 318 μμ.

Le tabelle che seguono riportano, nella colonna intestata col mio nome, le lunghezze d'onda in unità Angström delle righe da me osservate; tali lunghezze d'onda sono riferite a quelle delle righe del cloro, determinate da Eder e Valenta [3], e che, come risulta dalla Memoria di questi autori, sono alla lor volta riportate alle righe del ferro dello spettro solare determinate da Rowland. Naturalmente si scelsero le più intense, che sono state misurate con maggiore esattezza.

Le misure sulle lastre furono fatte col compratore della casa Fuess che da $^1/_{1000}$ di mm.; il limite d'errore delle mie misure credo non possa superare 0,05 unità Angström, giacchè anche per le linee molto larghe e sfumate, ho avuto la precauzione di fare le misure sulle lastre in cui le linee stesse erano ben nette e sottili.

***

La Tabella I riporta nelle prime colonne le osservazioni anteriori sullo spettro del silicio, e sotto al nome di ciascun autore ho scritto il mezzo impiegato per la produzione dello spettro. Per le ricerche di Lokyer sono segnate accanto alle righe solo quelle intensità con le quali a lui apparvero in tubo a vuoto.

(1) Beiträge zur Photochemie - I parte 358.
(2) Rendiconti Acc. Lincei Vol. XX, I sem. pag. 819.
(3) Loc. cit.

Salet		Plücker	Eder e Valenta	Exner e Haschek	Lokyer
Si	$SiCl_4$	$SiCl_4$	Si	scintilla	$SiBr_4$ (tubo a vuot
λ	λ	λ	λ	λ	λ
637	6365	—	—	—	—
685	6340	6329	—	—	—
599.3	5980	5978	—	—	—
597	5959	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—		—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
505,8	5056	5050	—	—	5057
504,0	5040	5036	—	—	5012
—	—	—	—	4764.20	—
—	—	—	—	—	—
443 (?)	4565	—	—	4574.9	4574.9
441 (?)	—	—	—	4567.95	4568.0
—	—	—	—	4552.75	4552.8
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
413	4129	—	4131.0	4131.0	4131.1
—	—	—	4128.2	4128.1	4128.1
.	—	—	—	—	4116.4
—	—	—	—	4103.7	—
—	—	—	—	4103.2	4103.2
—	—	—	—	4096.8	4096.9
—	—	—	—	—	4089.1
—	—	—	—	4030.1	4030.0
—	—	—	—	4021.0	—
—	—	—	—	—	—
389	3900	—	3905.80	3905.71	3905.8
—	—	—	—	3883.46	—
—	—	—	3862.75	3862.80	3862.7
—	—	—	3856.20	3856.19	3856.1
—	—	—	3854.00	3854.02	3853.9
—	—	—	—	3853.62	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	3795.9	—	—
—	—	—	3791.1	—	—
—	—	—	3191.1	—	—

(1) Secondo De Gramont questa linea appare incerta, irregolare.
(2) Qui terminano le mie osservazioni; ho stimato quindi inutile citare i valor

...ament ...cati ...tilla) λ	Lunt SiFl$_4$ (Geissler) λ	Porlezza SiCl$_4$, SiF$_4$ (Geissler) λ	i	Osservazioni e carattere delle righe
6.97	vengono confermate	6371.14	10	sfumata al bordo
4.22		6346.78	15	id. id.
7.89	id. id.	5979.70	8	id. id.
6 03		5958.59	6	id. id.
[4.80]([1])	—	—	—	—
	—	5915.57	2	—
	—	5868.74	4	—
	—	5846.45	2	—
	—	5807.18	3	—
	—	5801.16	3	—
—	—	5740.25	6	—
—	—	5706.88	3	—
—	—	5701.89	3	—
—	—	5689.42	4	—
—	—	5670.16	4	—
—	—	5661.46	2	—
	—	5639.95	3	—
	—	5203.29	5	—
6.00	id. id.	5057.49	10	id. id.
4.55		5042.20	8	id. id.
—	non confermata	—	—	—
—	—	4717.48	3	—
7.57	vengono confermate	4575.14	7	—
6.89		4568.20	9	—
.37		4552 96	10	—
—	4198.5	4198.51	3	—
—	4191.0	4191.06	4	—
3.13	vengono confermate	4131.09	10	a pressioni piccole: assai nette
2.92		4128.25	10	
—	viene confermata	4116.30	3	—
—	—	—	—	—
—	id. id.	4103.16	3	—
—	non viene confermata	—	—	—
—	viene confermata	4088.87	5	—
—	—	—	—	—
—	non vengono confermate	—	—	—
—	—	3924.68	4	—
—	viene confermata	3905.74	10	—
—	non viene confermata	—	—	—
—	vengono confermate	3862.83	10	id. id.
—		3856.28	10	
—	—	3853.89	5	
—	—	—	—	—
—	—	3806.58 (?)	8	—
—	—	3796.12	7	—
—	—	3791.56	6	—
—	—	3191.28 ([2])	2	—

...enti autori per le righe di lunghezza d'onda inferiore.

Dalla tabella ora esposta si vede come le mie osservazioni confermino, per quanto riguarda il lavoro di Lunt, le deduzioni di questi: sono cioè da considerarsi come appartenenti al silicio le righe $\lambda = \begin{cases} 4198 \\ 4191 \end{cases}$ da lui trovate, come pure le linee $\lambda = 4089$, $\lambda = 4116$ trovate da Lokyer e messe in dubbio da de Gramont: sono invece da scartarsi la 4097 di Lokyer, le 4764, 4097, 4030, 4021 e 3883 di Exner e Hascheck.

Quanto alle righe nuove del silicio da me trovate e segnate in detta tabella, si tratta, è vero, di righe non molto intense, ma, in compenso, la loro appartenenza al silicio è secondo me, fuori di dubbio, trovandosi esse in perfetta corrispondenza e con intensità quasi uguale tanto nello spettro del tetrafluoruro quanto in quello del tetracloruro di silicio (nelle fotografiie 1 e 2 [1] riportate nella Tavola, ciò è in parte visibile); una eccezione va fatta per la sola linea 3806,58 che nella Tabella è accompagnata da un (?). Trattandosi di una riga molto intensa (8) faccio notare che l'incertezza di questa linea, come appartenente allo spettro del silicio, risiede unicamente nel fatto che la riga $\lambda = 3805,38$ del cloro la quale cade molto vicina alla riga citata, è largamente sfumata, specie verso il rosso, e impedisce quindi di decidere se essa sia accompagnata o meno da una riga del silicio; per il resto credo doversi concludere che essa appartiene a questo elemento; infatti nelle fotografie 3 e 4 (v. Tav.) — e meglio ancora nelle negative originali — dove le righe del cloro e del fluoro (più specialmente queste) appaiono debolissime in confronto a quelle del silicio, si osserva che le righe $\lambda = \left.\begin{cases} 3806,28 \\ 3796,22 \\ 3791,56 \end{cases}\right\} Si$ compariscono colle loro intensità relative inalterate.

Dalle fotografie riportate risulta anche quanto avevo affermato in principio, cioè che in opportune condizioni il cloruro e il fluoruro di silicio dànno spettri del silicio sostanzialmente identici; infatti considerando p. es. la fotografia 8, dove il confronto si può fare più facilmente, essendo i due spettri fotografati sulla stessa lastra, si vede

[1] Queste fotografie, vanno dal rosso al verde, furono ottenute interponendo uno schermo giallo (che lasciava passare fino a 7000 A⁰) tra il Geissler e la fenditura.

che la linea 4089 (una delle linee portate da Lunt a favore della sua tesi) è identica in intensità nei due spettri; per le $\lambda = 4103$ e $\lambda = 4116$ del silicio non si possono fare confronti essendo esse coperte dalle corrispondenti del fluoro; ad ogni modo compaiono con intensità da 3 a 4 nello spettro del tetracloruro di silicio. A questo proposito debbo osservare che neanche in questa fotografia, la quale è presa nel II ordine del reticolo, le righe ultimamente nominate (4104, 4116) del silicio si possono veder separate dalle due (di lunghezza d'onda poco differente) del fluoro; però la differenza di lunghezza d'onda si può facilmente apprezzare quando si fanno le misure col comparatore.

Le fotografie 3 e 4 (I ordine del reticolo) mostrano anche l'apparenza dei due spettri a piccole pressioni (5-10 mm.); in questo caso le linee del fluoro e del cloro sono deboli in ambedue le prove e predominano quelle del silicio.

***

Nella tabella II sono riportate le righe che dallo studio eseguito risultano essere del fluoro; anche qui ho messo nelle prime colonne le osservazioni anteriori e nell'ultima le mie espresse in unità Angström.

SALET	MOISSAN	LUNT		PORLEZZA		Osservazioni
λ	λ	λ	i	λ	i	
—	744 molto	—	—	Non esaminata questa regione dello spettro		
—	740 deboli	—	—			
—	734	—	—			
—	714	—	—			
—	704	—	—			
692	691 deboli	—	—			
	6875	—	—			
686	6855	—	—			
	6835	—	—			
678	677	—	—	6775.38	6	
		—	—	6691.24	2	
640	6405 forti	—	—	6413.95	10	
forti	634	—	—	6348.73	10	(1)
623	623	—	—	6239.75	10	
—	—	—	—	4934.88	2	
—	—	—	—	4860.68	4	
—	—	4446.8	20	4446.96	10	(2)
—	—	4299.3	7	4299.33	8	
—	—					
—	—	—	—	4277.97	3	(2)
—	—	—	—	4275.50	3	
—	—	4246.5	30	4246.48	15	(2)
—	—	—	—	4225.07	2	(2)
—	—	—	—	4218.66	2	
—	—	—	—	4207.49	4	
—	—	—	—	4192.81	2	
—	—	4119.3	3	4119.32	5	
—	—	4116.8	2	4116.69	6	
—	....	4113.0	2	4112.91	4	
—	—	4109.3	5	4109.35	8	
—	—	4103.6	10	4103.62	10	
—	—	4084.1	2	4084.16	3	
—	—	4025.3	10	4025.18	10	
—	—	—	—	3974.90	5	
—	—	—	—	3972.60	5	
—	—	3904.0	1	3903.83	4	
—	—	3902.1	1	3902.03	5	
—	—	3899.0	2	3899.40	6	
—	—	3851.8	1	3851.98	6	
—	—	3850.2	2	3850.25	7	
—	—	3847.3	3	3847.33	8	
—	—	—	—	3710.32	3	
—	—	—	—	3704.38	5	
—	—	—	—	3679.50	3	
—	—	—	—	3657.60	2	
—	—	—	—	3642.81	2	
—	—	—	—	3641.76	2	
—	—	—	—	3640.78	3	
—	—	—	—	3606.68	1	
—	—	—	—	3602.64	6	
—	—	—	—	3601.16	5	
—	—	—	—	3598.45	5	
—	—	—	—	3595.74	2	
—	—	—	—	3590.27	5	
—	—	—	—	3588.95	3	
—	—	—	—	3587.64	2	
—	—	—	—	3543.99	1	

(1) Restano nette anche per aumento della pressione.
(2) Anche per piccolo aumento di pressione diviene molto larga e sfumata ai bordi.

SALET	MOISSAN	LUNT		PORLEZZA		Osservazioni
λ	λ	λ	i	λ	i	
—	—		—	3541.33	5	
—	—	—	—	3535.38	3	
—	—	—	—	3534.57	2	
—	—	—	—	3522.34	3	
—	—	—	—	3505.14	10	(1)
—	—	—		3502.21	9	(1)
—	—	—	—	3501.09	8	(1)
—	—	—	—	3474.29	5	
—	—	—	—	3472.59	5	
—	—	—	—	3416.59	4	
—	—	—	—	3413.96	8	
—	—	—	—	3406.42	3	
—	—	—	—	3405.58	3	
—	—	—	—	3376.15	2	
—	—	—	—	3372.67	3	
—		—	—	3302.95	2	
—	—	—	—	3295.50	2	
—	—	—	—	3262.84	3	
—	—	—	—	3240.92	3	
—	—	—	—	3233.36	2	
—	—	—	—	3229.58	1	
	—	—	—	3201.28	3	
—	—	—	—	3197.74	1	
—	—	—	—	3193.36	1	
—	—	—	—	3186.79	1	
—	—	—	—	3184.22	1	
—	—	—	—	3164.21	4	
—	—	—	—	3151.83	3	
—	—	—	—	3147.94	2	
—	—	—	—	3145.91	1	

Come risulta da questa tabella non appare, almeno da quanto io ho osservato, che il fluoro sia ricco di linee nella regione che va dal rosso al bleu; in questa parte dello spettro ho potuto quindi far notare poco di nuovo; in compenso ho esteso di un tratto abbastanza grande le osservazioni nell'ultravioletto, e principalmente in una regione (comprendente circa 600 Å) in cui il silicio non possiede quasi linee e rende quindi meno possibili quelli errori che, in uno studio così delicato, sono quasi inevitabili. Ad ogni modo tanto nella I che nella II tabella pur esprimendo le intensità dallo 0 al 10, ho omesso tutte le linee d'intensità inferiore ad 1 ed anche di quelle di intensità 1 ho messo solo quelle su cui non poteva esistere dubbio.

Nelle fotografie 5, 6 della tavola sono mostrate quelle corrispon-

(1) Restano nette anche per aumento della pressione.

denti degli spettri del tetracloruro e del tetrafluoruro di silicio alla pressione di 30-40 mm.; la 7 rappresenta una parte dello spettro del fluoruro preso a una pressione un po' più piccola (15-20 mm.); essa serve principalmente a mostrare l'allargamento e relativa sfumatura dei bordi (già notati nella tabella suesposta) che subiscono principalmente le righe 4447 e 4246 del fluoro anche per piccoli aumenti di pressione (fotografia 6).

In tutte le fotografie da me fatte compare più o meno evidente lo spettro a bande proprio del tetrafluoruro di silicio indecomposto; esso però non dà noia nè può indurre in errore, giacchè dallo stesso Geissler non interponendo condensatore ho potuto ottenere fotografato il puro spettro a bande anzidetto e studiarlo in modo da togliere ogni possibile equivoco. Debbo anzi aggiungere che siccome tale spettro presenta bande limitate a piccole regioni dello spettro e non molto numerose, tali fotografie mi hanno servito a constatare la purezza dello spettro ottenuto e quindi del gas impiegato [1].

Concludendo le osservazioni esposte conducono ai seguenti risultati:

1. Stabiliscono con maggiore esattezza la lunghezza d'onda delle linee già note del silicio.

2. Rivelano righe nuove del silicio stesso.

3. Per il fluoro vengono misurate le linee dello spettro sin qui conosciute solo con larga approssimazione.

4. Viene aumentato considerevolmente il numero delle linee del fluoro a nostra conoscenza.

[1] In una mia precedente Nota (Rendiconti Acc. Lincei, Voi. XX, pagina, 486, 1911) ho già esposto i risultati a cui sono giunto studiando lo spettro a bande del tetrafluoruro di silicio.

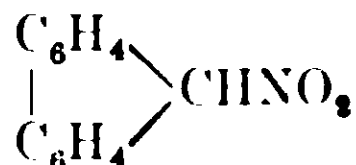
Istituto di Chimica generale della Università di Pisa — Agosto 1911.

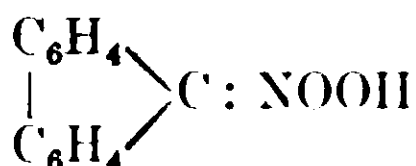
Sulla migrazione del nitrogruppo.

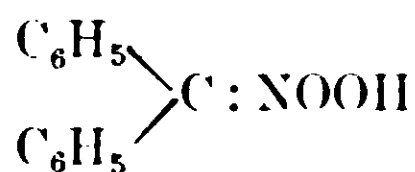
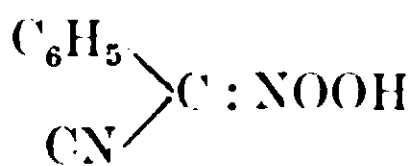
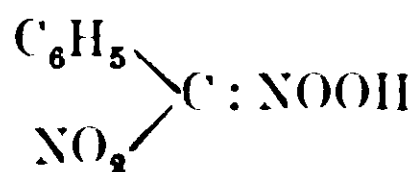
Nota di G. PONZIO

(Giunta il 2 aprile 1912).

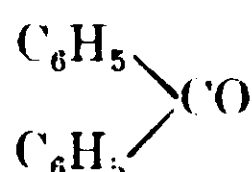
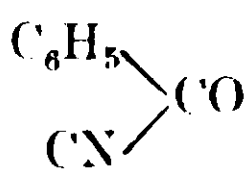
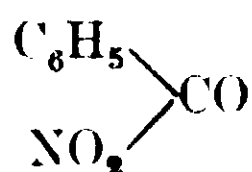
Trattando il fluorene $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH_2$ con nitrato di etile, in presenza di etilato potassico, Wislicenus e Waldmüller [1] hanno ottenuto il 9-nitrofluorene

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CHNO_2$$

il quale è capace di dare sali assumendo la forma nitronica

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C : NOOH$$

Confrontando la struttura del 9-nitrofluorene con quelle del fenildinitrometano, del fenilciannitrometano e del difenilnitrometano i quali pure possono assumere la forma nitronica

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ NO_2 \end{matrix} > C : NOOH \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix} > C : NOOH \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C : NOOH$$

si osserva che in questi ultimi il gruppo $>NOOH$ è legato ad un atomo di carbonio alifatico, mentre nel primo esso è legato ad un atomo di carbonio che fa parte di un anello chiuso.

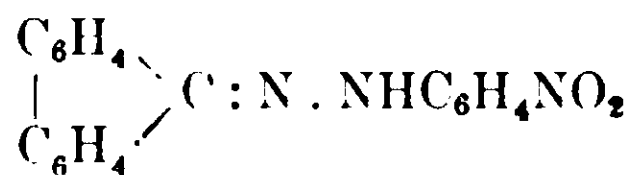
Malgrado ciò ho creduto bene di assicurarmi se esiste analogia di comportamento fra il 9-nitrofluorene ed i nitroderivati di cui sopra, i quali, come ho dimostrato in precedenti Note [2], se trattati con sali di diazonio danno composti che subendo una trasposizione intramolecolare si trasformano nei p-nitroidrazoni dei corrispondenti composti carbonilici

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ NO_2 \end{matrix} > CO \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix} > CO \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > CO$$

Dal 9-nitrofluorene e cloruro di fenildiazonio avrei dovuto otte-

(1) Berichte *41*, 3334 (1908).
(2) Gazz. chim. ital. *29*, II, 535 e 546 (1909) e *42*, I. (1912).

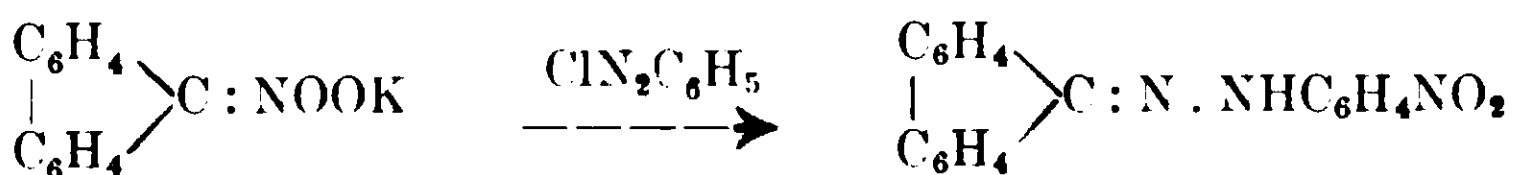
nere il p-nitrofenilidrazone del fiuorenone $\begin{matrix} C_6H_6 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO$, il che realmente avviene, come risulta dalle esperienze che qui riferisco.

Facendo infatti gocciolare nella soluzione di cloruro di fenildiazonio, in presenza di un eccesso di acetato sodico, una soluzione diluita della quantità equimolecolare del sale potassico del 9-nitrofiuorene $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C:NOOK$ e raffreddando in ghiaccio, si ottiene imdiatamente un precipitato giallo, amorfo. Questo è facilmente solubile nell'etere, ma dalla soluzione eterea umida si separa a poco a poco una sostanza cristallina, giallo ranciata, la quale, raccolta e cristallizzata dal benzolo (ove è discretamente solubile a caldo e poco a freddo) si fonde con decomposiziooe a 269° ed è identica, in tutte le sue proprietà col *p-nitrofenilidrazone del fluorenone*

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C:N.NHC_6H_4NO_2$$

già descritto da Schmidt e Wagner [1].

Gr. 0,1162 fornirono cc. 13,7 di azoto ($H_0 = 740,5$, $t = 13°$), ossia gr. 0,015277. Cioè su cento parti: calcolato per $C_{19}H_{13}N_3O_2$: azoto 13,33: trovato: azoto: 13,09.

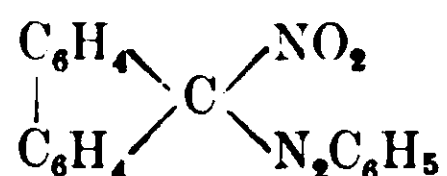
La formazione di quest'ultimo

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C:NOOK \xrightarrow{ClN_2C_6H_5} \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C:N.NHC_6H_4NO_2$$

è dovuta ad una reazione che è del tutto simile a quella che si verifica pel fenildinitrometano, pel fenilcianitrometano e pel difenilnitrometano con cloruro di fenildiazonio, ma ha luogo con maggiore difficoltà. Infatti il precipitato amorfo, lasciato a sè, si trasforma soltanto lentamente nel p-nitroidrazone, diventando prima vischioso e poi rapprendendosi in una massa bruna difficile a purificare. Operando invece, come ho detto sopra, in soluzione eterea si ottiene senz'altro il p-nitrofenilidrazone del fiuorenone, il quale, essendo quasi insolubile in etere, si separa allo stato di purezza. Si può però

(1) Berichte *43*, 1801 (1910).

anche far bollire il prodotto della reazione con alcool, ove è solubile; ed allora la trasformazione è molto più rapida, ma una parte del composto si altera ossidando l'alcool in acetaldeide, ed il nitroidrazone che si separa (essendo pochissimo solubile in alcool) è impuro.

Il comportamento del prodotto instabile dell'azione del cloruro di fenildiazonio sul sale potassico del 9-nitrofluorene è dunque perfettamente analogo al comportamento del prodotto, che ottenni nelle stesse condizioni, dal fenildinitrometano e che potei meglio studiare (loc. cit.). Quindi ritengo che gli si possa attribuire la struttura

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \!\!> C <\!\! \begin{array}{l} NO_2 \\ \\ N_2C_6H_5 \end{array}$$

ed allora la formazione del p-nitrofenilidrazone del fluorenone consisterebbe in una trasposizione intramolecolare del nitrogruppo il quale passa dal nucleo del fluorene al nucleo benzolico in posizione para

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \!\!> C <\!\! \begin{array}{l} NO_2 \\ \\ N_2C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \!\!> C : N \, . \, NHC_6H_4NO_2$$

In conclusione risulta che non soltanto nei derivati del mononitrometano $\begin{array}{l} R \\ R_1 \end{array}\!\!> CHNO_2$ (in cui R e R_1 sono radicali negativi) il nitrogruppo ha tendenza a staccarsi dall'atomo di carbonio alifatico per passare al nucleo benzolico, ma che la migrazione del nitrogruppo ha luogo anche quando l'atomo di carbonio fa parte di un anello chiuso.

Quindi la reazione da me studiata assume un carattere più generale di quanto non credessi in principio e può costituire un buon metodo di preparazione dei p-nitroidrazoni.

Sassari, Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica della R. Università — Aprile 1912.

Modificazioni al metodo sistematico di ricerca delle basi.

Nota di A. PURGOTTI.

(*Giunta il 25 maggio 1912*).

Le modificazioni o nuovi metodi di ricerca dei cationi proposti in questi ultimi anni hanno avuto quasi sempre lo scopo di sopprimere l'impiego dell'idrogeno solforato; ma sia perchè questi procedimenti risultano assai complicati, sia perchè non presentano quella semplicità e nettezza di separazione che si ha con il reattivo suddetto, essi non sono stati generalmente adottati.

D'altra parte si è molto esagerato sugl'inconvenienti dell'uso dell'acido solfidrico, che, quando viene adoperato con le dovute cautele non presenta gl'inconvenienti lamentati.

Uno degli ultimi metodi è quello del Vortmann [1] basato sull'impiego del monosolfuro di sodio; ma quantunque tale metodo sia molto pregevole, pure non appare tanto semplice nè credo che avrà miglior fortuna degli altri già proposti.

Altrettanto mi sembra poter affermare per il metodo recentemente indicato dal Testa [2].

La sostituzione dell'acido tioacetico all'acido solfidrico proposto dal Tarugi pareva dovesse risolvere la quistione; se non che, come osserva il Vortmann, il cattivo odore dell'acido tioacetico rimane tenacemente fissato sulla persona dell'operatore e sui recipienti e ciò è non lieve inconveniente.

Le modificazioni che io propongo non hanno tanto lo scopo di eliminare l'uso dell'idrogeno solforato quanto sopratutto di impiegare un *solo ed unico metodo tanto in assenza quanto in presenza di fosfati ossalati borati* ecc. alcalino-terrosi, non tenendo conto della presenza o essenza di tali anioni che si identificano nella ricerca generale degli acidi.

Ho eliminato l'uso del solfuro di ammonio al 3° o 4° gruppo, reattivo che presenta inconvenienti uguali e forse superiori a quelli dell'idrogeno solforato.

(1) Leipzig und Wien-Franz Deuticke, 1908.
(2) Rend. Soc. Chimica Italiana, 219. 1911.

Ho apportato poi nella ricerca delle basi precipitabili dall'acido solfidrico delle tenui modificazioni avendo sempre di mira di rendere più rapida e più agevole la ricerca dei cationi in modo da evitare il più che sia possibile gl'insuccessi che scoraggiano i giovani principianti.

Propongo poi l'impiego del pentasolfuro di Pb. in sostituzione, se si vuole, dell'acido solfidrico, sostituzione che mi sembra vantaggiosa e consigliabile [1].

I.

Modificazioni alla ricerca delle basi precipitabili dell'idrogeno solforato.

Separati i solfuri insolubili nel solfuro di ammonio, trovo più utile e rapido trattarli all'ebollizione con una miscela di acido nitrico e solforico diluiti con acqua (NO_3H cc. 200 – SO_4H_2 cc. 100 – H_2O cc. 700), si ha il vantaggio di avere lieve sviluppo di vapori uitrosi e di avere tutto il piombo allo stato di solfato insolubile unito eventualmente al solfuro di mercurio; con ciò si evita la doppia ricerca del piombo, che nel trattamento con solo acido nitrico concentrato si trova parte sotto forma di nitrato il quale deve essere separato dal Bi, Cu e Cd separazione non sempre completa, per cui qualche volta la ricerca del Cd viene disturbata.

Trovo poi elegante il trattamento di detti solfuri invece che con NO_3H, con acqua ossigenata acidulata con acido solforico che discioglie, come il miscuglio di acido nitrico e solforico, i solfuri di Bi, Cu, Cd e lascia indisciolto il solfuro di Hg insieme a solfato di Pb, evitando così lo sviluppo di vapori nitrosi ed idrogeno solforato.

Nella ricerca dei solfuri solubili nel solfuro di ammonio trovo consigliabile quanto propone il Vortmann per la ricerca dello stagno e conferma del solfuro di antimonio. Ossia il trattamento della soluzione cloridrica dei solfuri di Sn e Sb con ferro metallico e ricerca dello stagno, nella soluzione, col solito reattivo cloruro mercurico. Si conferma l'antimonio disciogliendo a caldo la limatura di Fe eccedente e l'antimonio precipitato, con acido nitrico e tartarico so-

(1) **Durante l'anno scolastico 1910-1911 ho fatto adottare il metodo che espongo agli alunni che frequentano il Laboratorio di Chimica analitica di questa Scuola Superiore e i risultati ottenuti mi hanno convinto della sua esattezza e rapidità e mi hanno deciso a pubblicarlo.**

lido in abbondanza e trattamento del liquido con eccesso di soluzione di H_2S.

Per la ricerca dell'arsenico, che è noto come per i principianti riesca spesso difficile ed in ogni modo lungo, confermarlo sotto forma di arseniato di argento, trovo rapido e sicuro il procedimento come appresso.

Disciogliere in tubo da saggio, a caldo, parte o tutto il supposto precipitato di As con acido nitrico concentrato, nella minor quantità possibile, allungare con pochissima acqua, e nello stesso tubo da saggio aggiungere a poco a poco carbonato di calcio puro finchè ve ne sia un eccesso; riscaldare leggermente ed aggiungere nitrato di Ag che produce sicuramente in tutta la massa la nota colorazione dell'arseniato di Ag anche in presenza di piccole quantità di As.

II.

Sostituzione del pentasolfuro di Ph all'idrogeno solforato nella separazione dei metalli del 2° gruppo.

Il pentasolfuro di fosforo, che lentamente si decompone nell'acqua fredda, e rapidamente a caldo sviluppando idrogeno solforato, si presta molto bene alla precipitazione delle basi del 2° gruppo.

La formazione di acido fosforico non presenta nessun inconveniente perchè nella ricerca delle altre basi io non tengo conto della presenza o assenza di questo anione.

Tutti i metalli del 2° gruppo si precipitano con il pentasolfuro completamente come con l'idrogeno solforato; i sali di piombo a radicale acido inorganico dànno un precipitato giallo.

La maniera di operare è molto semplice; al liquido in prova leggermente acido contenuto in una bevuta si aggiunge pentasolfuro di Ph in polvere e si scalda la soluzione verso 60 gradi dibattendo quasi continuamente il liquido. Si saggia piccola porzione della soluzione limpida con eccesso di soluzione di H_2S per assicurarsi che tutti i metalli sono precipitati e se non lo sono si continua ad agitare il liquido caldo, e se del caso, si aggiunge ancora dell'acqua.

Nella maggior parte dei casi, circa mezzo grammo di sostanza disciolta in 50 o 60 cc. di acqua è precipitata completamente da circa 1 gr. ad 1,50 di pentasolfuro, ma praticamente, dato che i solfuri

precipitabili siano abbondanti, è meglio aggiungerne un eccesso (da 3 a 4 gr).

Se si evita di portare il liquido all' ebollizione lo sviluppo di H_2S è debole, quasi inavvertibile; se poi al collo della bevuta si adatta un tubetto verticale ad essiccazione o un piccolo tubo ad U ripieno di calce sodata, s'impedisce completamente all'H_2S di svilupparsi nell'ambiente.

Compiuta la precipitazione si aggiunge un poco di acqua fredda per arrestare lo sviluppo di H_2S e si raccoglie il precipitato. Dopo lavamento questo viene posto in sospensione in ammoniaca concentrata e si riscalda. L'eccesso di pentasolfuro viene così eliminato e si discioglie formando solfuro di ammonio, che porta in soluzione i solfuri solubili di questo reattivo. Si filtra, si lava il precipitato un paio di volte con NH_3 calda e quindi con acqua. Si acidifica piccola porzione della soluzione ammoniacale per constatare se sono presenti i solfuri solubili e si procede alla identificazione di questi e degli insolubili in solfuro di ammonio con il solito metodo applicando le modificazioni sopra indicate.

III.

Ricerca dell'Al — Cr — Zn — (V . Be . Wo . U . Th . Zr . Ce .) Fe — Mn — Co — Ni — Mg — Ba — Sr — Ca

La soluzione separata dai metalli del 2° gruppo viene trattata con poco acido nitrico e concentrata a piccolo volume; si aggiunge quindi un eccesso di soluzione satura di carbonato di Na sino a che si forma precipitato e quindi da 10 e 15 cc. di soluzione al 20 % di idrato di sodio ed un eccesso di ipoclorito di sodio preparato secondo la farmacopea italiana, nella proporzione di almeno 15 cc. Si porta poi il tutto all'ebollizione per qualche tempo.

(Se nella sostanza da esaminare esistono sali di ammonio conviene, dopo l'aggiunta di carbonato ed idrato di sodio, questo addizionato in quantità maggiore, far bollire sino a che tutta l'ammoniaca sia stata scacciata; raffreddare, aggiungere ipoclorito di sodio e portare nuovamente all'ebollizione).

Se il liquido dopo ebollizione con ipoclorito si presenta colorato in rosso o in verde per presenza di manganese, conviene aggiungere

qualche goccia di alcool per distruggere il permanganato o manganato formatosi.

Per filtrazione si ha una soluzione *A* ed un precipitato *B*.

Esame della soluzione *A*.

Questa potrà contenere Zn — Al — Cr (Be, V, Wo): se è colorata in giallo è indizio di Cr.

Si procede secondo *a-b-c*.

a) Si riscalda tutta la soluzione e si acidifica con NO_3H in leggero eccesso; se si forma precipitato si aggiunge tanto acido fino a che il precipitato è completamente disciolto e quindi eccesso di ammoniaca. Si fa bollire per poco tempo per distruggere le tracce di acido ipocloroso o di cloro che potrebbero ancora esistere.

Se si ottiene un precipitato bianco presenza di Al e Be: se si sospetta la presenza di questo, si tratta il precipitato con soluzione concentrata di carbonato di ammonio che discioglie il Be il quale riprecipita per prolungata ebollizione: o meglio più rapidamente e più sensibilmente per aggiunta di fosfato di sodio e susseguente riscaldamento.

Nel residuo insolubile in carbonato di ammonio si può confermare l'alluminio al cannello.

Si filtra ed i liquido si divide in due porzioni *b* e *c*.

b) Si aggiunge solfuro di ammonio; precipitato bianco Zn. Se si sospetta presenza di V e Wo si separa il solfuro di zinco e la soluzione, che sarà colorata in bruno o in rosso, si acidifica con HCl: se si ottiene un precipitato bruno presenza di V e Wo.

c) Si acidifica con acido acetico e si aggiungono una o due goccie di acetato di Pb. Precipitato giallo Cr.

Oppure si ricerca o si controlla il Cr dividendo la porzione *c* in due parti, in una si opera come sopra; l'altra si acidifica con acido solforico, si aggiunge etere ed acqua ossigenata. Colorazione azzurra Cr anche in tracce minime.

Esame del precipitato *B*.

Il precipitato può essere costituito da Fe_2O_3 — MnO_2 — Co_2O_3 — Ni_2O_3 (¹) MgO — Ba — Sr — Ca (²) allo stato di carbonati o fosfati. Si lava con acqua bollente sino a reazione neutra. Se il lavamento riesce troppo lento si porta il precipitato in sospensione in acqua, si fa nuovamente bollire e si filtra. Completato il lavamento si procede come in *d-e-f-g-h-i*.

d) Piccola porzione del precipitato si pone in tubo da saggio si fa bollire per qualche tempo con eccesso di acido nitrico concentrato e biossido di piombo, quindi si diluisce con poca acqua e si lascia depositare. Se il liquido soprastante è colorato in rosso violaceo presenza di Mn.

e) Piccola porzione del precipitato si discioglie a caldo in tubo da saggio con acido cloridrico concentrato nella minor quantità possibile, ed il liquido si tratta con il reattivo di Vogel per la ricerca del ferro e del cobalto.

Per questa ricerca si aggiunge alla soluzione cloridrica 3 o 4 cc. di un miscuglio a parti uguali di alcool amilico ed etere (od anche solo alcool amilico) aggiungendovi poi solfocianuro di K al 50 % nella proporzione pure di 3 a 4 cc. Si dibatte energicamente e se l'alcool amilico assume una colorazione verde è presente il cobalto; se si ottiene una colorazione rossa il ferro; che però maschererebbe quella verde se ci fosse anche cobalto.

In caso di presenza di ferro si aggiunge perciò un eccesso di acetato di sodio cristallizzato e si agita vivamente: la colorazione rossa scompare e se è presente il cobalto appare la verde.

f) Il resto del precipitato si sospende in una mescolanza delle soluzioni dei reattivi $^2/_1$ N di cloruro e di carbonato di ammonio nel rapporto di 1-4 si riscalda e si filtra. Questa soluzione discioglie il magnesio il nichel ed eventualmente tracce di cobalto. Si aggiunge alla soluzione fosfato sodico ammonico ed eccesso di ammoniaca. Se

(¹) Se il nichel ed il cobalto si trovano in presenza di sali di ammonio ed eccesso di sali di magnesio, dopo l'ebollizione per scacciare l'ammoniaca, non precipitano più con ipoclorito sotto forma di perossidi ma sotto un aspetto incolore ed una composizione non ben definita e che mi propongo studiare in seguito.

(²) Il precipitato può contenere anche Uranio, Torio, Zirconio Cerio ecc.

si forma un precipitato bianco cristallino presenza di Mg. Se si ottiene un lieve inalbamento può essere dovuto a tracce di Ba . Sr . Ca, che scompare per aggiunta di poca quantità di citrato di ammonio.

g) Il liquido separato dal fosfato ammonico magnesiaco si fa bollire, si concentra per scacciare l'ammoniaca e vi si aggiunge poco solfuro di ammonio incoloro. Se è assente il cobalto e si ottiene un precipitato nero questo è dovuto al nichel.

Se era presente il cobalto il precipitato potrà essere dovuto a tracce di questo metallo perciò il nichel in questo caso dovrà essere identificato: si raccoglie il precipitato, si discioglie nella minima quantità possibile di acqua regia diluita; si neutralizza con idrato di sodio e si aggiunge goccia a goccia cianuro di potassio, evitandone un eccesso, sino a sciogliere il precipitato; si scalda all'ebollizione e si aggiunge una grande quantità di carbonato di sodio cristallizzato ed ipoclorito di sodio e si porta di nuovo alla ebollizine: la formazione di un precipitato nero conferma il nichel·

h) Se si sospetta presenza di uranio, dal liquido trattato secondo g si separa il solfuro di Ni, si scaccia all'ebollizione il solfuro di NH_4, si acidifica con HCl e si ricerca l'uranio con ferro cianuro di K.

i) Il resto del precipitato su cui si è fatto agire la mescolanza ammoniacale si scioglie a caldo nella minor quantità possibile di HCl conc. si aggiunge SO_4H_2 $1 \div 1$ e almeno il doppio volume di alcool (denaturato).

Se si ottiene un precipitato bianco presenza di Ba . Sr . Ca, e terre rare. Della soluzione alcoolica non si tien conto, ma se si sospetta presenza di terre rare, dovrà conservarsi per la loro ricerca.

Ricerca del Ba, Sr, e Ca.

Il precipitato ottenuto per aggiunta di alcool si raccoglie su filtro, si lava con detto liquido, si sospende in acqua, si riscalda per qualche tempo a lieve calore e si filtra. Il filtrato si tratta con ammoniaca; e se vi è presenza di terre rare si ha un precipitato che si separa e si conserva per le ulteriori ricerche. Al filtrato si aggiunge ossalato di ammonio per la ricerca del calcio.

Il precipitato primitivo che potrà contenere Ba, Sr e ancora Ca e che si trova raccolto su filtro, si lava con acqua fino a che il li-

quido di lavaggio non dia più reazione acida. Si sospende il precipitato in acqua, si aggiunge un eccesso Na_2CO_3 cristallizzato e si lascia bollire lungamente e quindi il precipitato si raccoglie su filtro si lava e si scioglie in acido acetico. Se si era riscontrato precedentemente il Ca la soluzione acetica si tratta secondo *A*, se era assente secondo *B*.

A — La soluzione acetica, resa alcalina con NH_3, si porta all'ebollizione e vi si aggiunge un eccesso di soluzione satura di ferrocianuro di K, (almeno un volume eguale alla soluzione in prova) si scalda nuovamente all'ebollizione, e dopo completo raffreddamento si separa il precipitato di cui non si tien conto.

La soluzione potrà contenere Ba, Sr e tracce trascurabili di Ca

Vi si aggiunge Na_2CO_3, si fa bollire, si raccoglie il precipitato, si lava, si scioglie in acido acetico ed alla soluzione si aggiunge bicromato di potassio. Se si ottiene un precipitato giallo è presente il Ba. Si separa il cromato di Ba; il filtrato si neutralizza con ammoniaca e si scalda fino all'ebollizione. Se si ottiene un precipitato, presenza di notevole quantità di Sr; se non si ottiene precipitato si aggiunge alcool nella proporzione di $^1/_3 \div ^1/_2$ del volume del liquido in prova e si porta nuovamente all'ebollizione.

Se sono presenti anche piccole tracce di Sr si ottiene un precipitato voluminoso di cromato di Sr.

Tanto nell'uno che nell'altro caso si raccoglie il precipitato su filtro, vi si versa sopra H_2SO_4 diluito, si lava e si riconferma alla fiamma.

B *In caso di assenza di Ca*, la soluzione acetica primitiva si tratta secondo *A* *omettendo però il trattamento con ferrocianuro di K*; quello successivo con Na_2CO_3 e trattando invece subito la soluzione acetica con bicromato.

Ricerca dei metalli alcalini ed ammoniaca.

Questa ricerca si deve eseguire su porzione della sostanza da esaminare eseguendo un saggio a parte che si può compiere durante le ricerche preliminari o durante la ricerca delle altre basi. Non presenta difficoltà ed offre il vantaggio di non dovere eliminare una grande quantità di sali di ammonio e di essere indipendente della presenza o non del magnesio.

Il miglior modo di procedere è quello consigliato anche dal Vortmann. Si potranno avere due casi: *A)* la sostanza è solubile in acqua o negli acidi; *B)* la sostanza è insolubile.

A) Se è solubile negli acidi si evapora la soluzione a siccità per eliminare l'eccesso di acido, ed al residuo si aggiunge eccesso di idrato di Ba e si fa bollire. Se invece si discioglie in acqua, il trattamento suddetto si compie direttamente sulla sostanza solida. Se si sviluppa NH_3 si scaccia all'ebollizione completamente. Si separa il precipitato di cui non si tien conto ed al liquido si aggiunge eccesso di carbonato di ammonio. Si separa ancora il precipitato; il liquido si evapora, il residuo si riscalda al rosso, si riprende con acqua e si ricerca il sodio, il potassio ed il litio.

B) Se la sostanza è insolubile si disgrega con idrato di bario solido in crogiuolo di ferro o di nichel. La sostanza fusa si riprende con acqua e si tratta secondo *A*.

Terre rare.

I metalli appartenenti a questo gruppo che più comunemente può essere dato ricercare sono il Torio, il Cerio e lo Zirconio.

Essi unitamente ai più rari dello stesso gruppo si troveranno, come si è indicato, precipitati in parte insieme al Ca. Ba e Sr e altra porzione si troverà disciolta nella soluzione alcoolica.

Insieme al Ca, Ba e Sr potrà trovarsi quasi tutto il Torio parte del Cerio e poco Zirconio. Come abbiamo indicato si separano facendo digerire il precipitato in acqua e trattando la soluzione con NH_3, che precipita gl'idrati di Ce, Th e Zr. Questi vengono raccolti e lavati e per la ricerca del Ce si preleva una piccola quantità di precipitato e si tratta con la soluzione solforica di stricnina $1 \div 1000$; anche in presenza di tenui quantità di Ce si ottiene una bella colorazione azzurra che volge rapidamente al violaceo e quindi al rosso. Il resto del precipitato si discioglie nella quantità necessaria di HCl e con questa bagnando una cartolina di curcuma si pone in evidenza lo Zr. Il Th si identifica aggiungendo alla soluzione cloridrica, che deve essere solo leggermente acida, (in caso contrario si scaccia l'eccesso di acido coll'evaporazione) un eccesso di ossalato di NH_4; si scalda

all'ebollizione, si filtra e al filtrato si aggiunge HCl: se si forma un precipitato è presente il Th. [1].

La soluzione alcoolica, da cui si è separato Ca, Ba e Sr e porzione delle terre rare non completamente precipitate dall'alcool, può contenere quasi tutto lo Zr parte di Ce e piccole quantità di Th unitamente a Fe, Co, Mn. Si evapora l'alcool e si precipita con NH_3 e NH_4Cl; il precipitato conterrà idrato di Fe e le terre rare che si separano da questo facendo digerire il precipitato con soluzione concentrata di carbonato di NH_4; e poichè tracce di Fe possono disciogliersi nel carbonato conviene separarlo con qualche goccia di solfuro di NH_4. La soluzione delle terre rare in carbonato di ammonio viene evaporata a secco a bagno maria e su piccola porzione del residuo si procede come sopra per la ricerca del cerio: il resto del residuo si discioglie in acido cloridrico e si opera come sopra si è detto per la ricerca dello Zr e del Th. [2].

Sulla tensione di vapore dei sali misti idrati

Nota di LUIGI ROLLA.

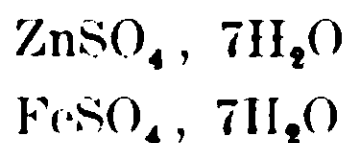
(Giunta il 2 giugno 1912).

La teoria delle miscele binarie prevede che, quando la tensione di vapore varia con legge lineare, a temperatura costante, colla concentrazione, la curva di equilibrio (sul diagramma: *concentrazione, tensione*) si riduce a una retta parallela all'asse delle ascisse.
Dal punto di vista sperimentale, la quistione non si può dir risoluta, giacchè mancano del tutto le osservazioni, sebbene, secondo il *Roozeboom,* sarebbe facile verificare le conseguenze della teoria sottopo-

[1] Il Ce rimane come residuo insolubile nell'ossalato di NH_4. Tale residuo potrà contenere o essere anche solamente costituito da ossalato di Lantanio. Questo potrà essere identificato, decomponendo l'ossalato, ottenendo l'idrato di Lantanio e mescolandolo con lo iodio che lo colora in azzurro.

[2] Le altre terre rare insolubili in carbonato di NH_4 come La $(OH)_3$ ecc. rimangono mescolate insieme all'idrato di Fe e si possono da questo separare con acido ossalico che discioglie solo idrato di Fe.

nendo alla misura delle miscele costituite di antipodi ottici [1]. Solo le curve di fusione delle miscele di *d e s* canforossima [2] sono rigorosamente rettilinee. Del resto, è noto già da tempo [3] che la tensione di vapore di certi sali capaci di dare miscele isomorfe diventa eguale per un dato valore della temperatura. Le esperienze di *Wiedemann* avevano, per esempio, stabilito che, al di sotto di 45° la tensione di dissociazione del solfato di magnesio a sette molecole di acqua è minore di quella del solfato ferroso eptaidrato e che, a temperature superiori, i rapporti s'invertono. La coppia di sali

$$ZnSO_4\,,\ 7H_2O$$
$$FeSO_4\,,\ 7H_2O$$

si comporta analogamente.

La temperatura alla quale avviene l'incontro delle due curve si può calcolare osservando che, in generale, la dipendenza della tensione p dalla temperatura assoluta T è data da una formula

$$ln\,p = \frac{M}{T} + N\,ln\,T + Z \qquad (1)$$

dove M, N, Z sono costanti. Questa formola è dedotta nell'ipotesi che il volume specifico dei due sali (quello a sette molecole d'acqua e quello a sei che prende origine dalla dissociazione del primo) siano trascurabili per rapporto al volume specifico del vapore; che i calori specifici a volume costante degli stessi sali siano indipendenti dalla temperatura e che il vapor d'acqua possa trattarsi come un gas perfetto.

La relazione poi che lega la tensione del vapor d'acqua (π) alla alla temperatura assoluta è data da

$$ln\,\pi = \frac{a}{T} + b\,ln\,T + c \qquad (2)$$

essendo a, b, c delle costanti. Con ciò si viene ad ammettere che il volume specifico dell'acqua liquida sia trascurabile per rapporto a quello del vapore; che il calore specifico (a pressione costante) dell'acqua sia indipendente dalla temperatura e che il potenziale ter-

[1] Roozeboom - Heterogene Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. II, pag. 23.

[2] Adriani - Zeitschrift f. phys. chem. 33, (1900) 453.

[3] Van't Hoff. Cohen - Studien zur chemischen Dynamik, pag. 245.

modinamico totale [1] del vapor d'acqua possa calcolarsi colla formola che serve per i gas perfetti.

Sostituendo nell'equazione fondamentale

$$q = - RT^2 \frac{d}{dT} ln \frac{p}{\pi}, \qquad (3)$$

si ha

$$q = - R[(N - b)T - M + a] \qquad (4)$$

dove q è la tonalità termica del processo d'idratazione riferita alla molecola grammo ed *R* la costante dei gas.

Ora, le considerazioni di *Nernst* [2] portano a concludere che il grado di dissociazione γ delle molecole doppie dell'acqua liquida in molecole semplici varia assai poco colla temperatura e si può ritenere, in via di approssimazione, che, per limiti sufficientemente ristretti, si mantenga costante.

Lo formola calcolata da Nernst per esprimere la tensione di vapore delle molecole semplici di acqua assume la forma:

$$\log \pi^1 = \log \pi - \log \frac{1+\gamma}{\gamma} = - \frac{2936,38}{T} - 4,94 \log T + 23,44837 \qquad (5)$$

e, ammessa la costanza di γ nell'intervallo fra 20° e 50°,

$$\log \pi = - \frac{2936,39}{T} - 4,94 \log T + 23,44946 \qquad (6)$$

In questa formola si è posto $\log \frac{1+\gamma}{\gamma} = 0,00109$ (per T compreso tra 294,09 e 323,09).

Colla (6) si calcola, per esempio, la seguente tabella:

T	π (calcolato)	π (trovato)
293,09	17,517	17,51
303,09	31,78	31,71
313,09	55,19	55,13
323,09	92,47	92,30

L'esperienza poi insegna che nella [1] deve essere *N* tanto piccolo da potersi trascurare il prodotto *N ln T* in confronto degli altri due termini. Si arriva così all'espressione di *Van't Hoff* verificata da *Frowein*:

[1] Duhem - Mécanique chimique, voi. I pag. 125.
[2] Verh. d. deutachen phys. Gesell. *15*, 313 e segg.

$$\log p = X - \frac{Y}{T} \qquad (7)$$

dove X e Y sono costanti.

La formola approssimata di *Nernst* [1], avendo due costanti indipendenti dalla natura del sale, non si presta evidentemente allo scopo. Infatti essa si scrive, per esempio nel caso del solfato di magnesio eptaidrato (che indicheremo coll'indice 1),

$$\log p_1 = - \frac{q_1}{4,571\ T} + 1,75 \log T + 3,65$$

dove q_1 è il calore d'idratazione del sale esaidrato a temperatura ordinaria e 3,65 è la « costante chimica » dell'acqua.

Per il solfato ferroso eptaidato (indice 2) si avrebbe

$$\log p_2 = - \frac{q_2}{4,571\ T} + 1,75 \log.\ T + 3,65$$

e la condizione necessaria perchè alla temperatura assoluta θ si abbia

$$p_1 = p_2$$

sarebbe

$$q_1 = q_2$$

ossia le curve dovrebbero senz'altro coincidere.

La (4) si trasforma nella

$$\begin{aligned} q &= 4,571\ (Y - 2936,39 + 4,94 + 0,4343\ T) \\ &= 4,571\ Y - \lambda \end{aligned}$$

essendo λ il calore di vaporizzazione molecolare dell'acqua.

Ma il lavoro massimo che si ottiene dal processo è

$$A = RT\ ln \frac{p}{\pi}$$

e, per il secondo principio, essendo $\frac{dq}{dT} =$ costante,

$$A_1 = - 4,571\ (Y_1 - 2936,36) + 4,94 \times 4,571\ T \log T + C_1 T$$
$$A_2 = - 4,571\ (Y_2 - 2936,39) + 4,94 \times 4,571\ T \log T + C_2 T$$

essendo C_1, C_2 delle costanti.

Si avrà immediatamente

$$\theta = \frac{Q'_0 - Q''_0}{C_1 - C_2} \qquad (8)$$

ponendo

$$Q'_0 = - 4,571\ (Y_1 - 2936,39)$$
$$Q''_0 = - 4,571\ (Y_2 - 2936,39)$$

[1] Applications of thermodynamics to chemistry, pag. 101.

Calcolando per mezzo dei dati di Frowein e Cohen [1], si ottiene

$$\theta = 318,80$$

Perchè la coppia di sali

$$ZnSO_4 , 7H_2O$$
$$FeSO_4 , 7H_2O$$

per la temperatura assoluta alla quale le curve di tensione di vapore si tagliano, si trova il valore

$$\tau = 303,1$$

Le misure furono eseguite col tensimetro differenziale. Mettendo in una boccia di esso del solfato di magnesio eptaidrato purissimo e nell'altra del solfato ferroso a sette molecole di acqua, si raggiunse la stessa altezza nelle branche del manometro a paraffina, in sette esperienze successive, alle temperature:

43°,95 ; 44°,0 ; 44°,10 ; 45°,05 ; 43°,90 ; 44°,01 ; 44°,0

In media: 44°,01 , ossia

$$\theta = 317,10$$

Queste temperature venivano misurate con un termometro a mercurio controllato, sensibile al decimo di grado ed erano raggiunte per tentativi, lasciando trascorrere però di volta in volta il tempo necessario perchè l'equilibrio si potesse stabilire (circa 24 ore). La riprova della giustezza dell'osservazione si aveva innalzando o abbassando, di una frazione di grado, la temperatura. Si osservava allora un dislivello nella paraffina del manometro o in un senso o nell'altro, apprezzabile assai bene col catetometro.

Nel caso della coppia

$$ZnSO_4 , 7H_2O$$
$$FeSO_4 , 7H_2O$$

si ebbero, per otto esperienze successive, i seguenti numeri:

16°,6 ; 16°,3 ; 16°,4 ; 16°,5 ; 16°,8 ; 16°,5 ; 16°,4 ; 16°,3.

In media: 16°,4, ossia

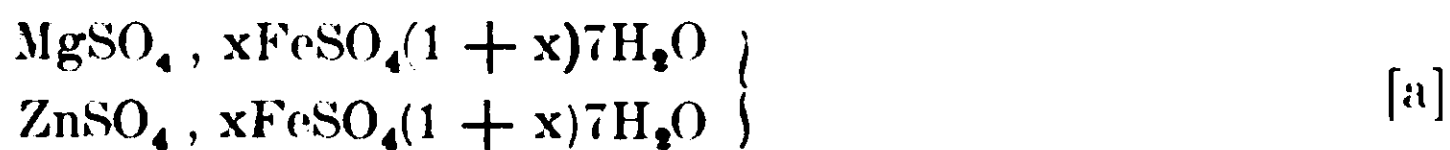
$$\tau = 284,49$$

La differenza notevole che si riscontra tra il valore calcolato e quello trovato si spiega osservando che troppo pochi sono i punti determinati della curva di tensione del $ZuSO_4$, $7H_2O$ essendo troppo basso il punto di trasformazione di questo sale. D'altra parte, un er-

(1) **Landolt, Börnstein, Meyerhoffer. Tabellen (1905), pag. 149.**

rore di un'unità nella prima cifra decimale sul denominatore della (8) porta già ad errori enormi nel calcolo di τ.

2. I sali misti

$$\left.\begin{array}{l} MgSO_4\,,\, xFeSO_4(1+x)7H_2O \\ ZnSO_4\,,\, xFeSO_4(1+x)7H_2O \end{array}\right\} \qquad [a]$$

costituiscono dei sistemi ternari che, alla temperatura assoluta rispettivamente θ e τ si dissociano essendo eguale la tensione di vapore dei due sali componenti.

Ora, la determinazione degli equilibri in tali sistemi è subordinata alla conoscenza della composizione delle fasi che vengono a coesistere. Per questa considerazione, *Ostwald* [1] non attribuisce alcun valore quantitativo alle esperienze di *Hollmann* [2], ma d'altra parte non sarebbe possibile, coi metodi analitici diretti, risolvere la questione.

La condizione necessaria e sufficiente affinchè in uno dei sistemi ternari [a], costituiti da tre fasi, una di queste, a temperatura costante, abbia una composizione tale che si possa esprimere linearmente in funzione di quella delle rimanenti, è che sia

$$d\,P = 0$$

indicando con P la pressione a cui il sistema è sottoposto [3].

Se si indica con

$$\begin{array}{ccc} m'_1 \,, & m'_2 \,, & m'_3 \\ m''_1 \,, & m''_2 \,, & m''_3 \\ m'''_1 \,, & m'''_2 \,, & m'''_3 \end{array}$$

la massa dei componenti 1, 2, 3 rispettivamente nella prima, seconda, terza fase, e si pone

$$\frac{m_2'}{m_1'} = c_2' \quad , \quad \frac{m_3'}{m_1'} = c_3'$$

$$\frac{m_2''}{m_1''} = c_2'' \quad , \quad \frac{m_3'''}{m_1'''} = c_3'$$

$$\frac{m_2'''}{m_1'''} = c_2''' \quad , \quad \frac{m_3'''}{m_1'''} = c_3'''$$

nel nostro caso particolare, si ha

$$c_3''' = 0 \quad , \quad c_3''. = 0.$$

(1) Lohrbuch der Allg. Chemie II 2, 3 parte, prima puntata, pag. 84.

(2) Zeitschrift. f. phys. Ch. *37*, 212.

(3) Roozeboom. Heterogene Gleichgew. (von F. A. H. Schreinemakers) pag. 285 Vol. III.

Quando la condizione sopra enunciata si verifica, si dovrà avere

$$\frac{c_2'}{c_3'} = \frac{c_2''}{c_3''} .$$

Se la tensione del sale misto varia, sempre a temperatura costante, secondo una legge rettilinea colla concentrazione, e dunque se la curva di tensione di dissociazione si riduce, (nel diagramma *concentrazione, tensione*) a una retta parallela all'asse delle ascisse, si viene ad avere un sistema invariante benchè ternario e trifasico. Siamo così ridotti a considerare quei sistemi studiati da *Gibbs* (¹) e da *Saurel* (²) e per i quali si può enunciare il teorema:

Condizione necessaria e sufficiente affinchè un sistema ternario costituito da tre fasi possa essere solo monovariante è che in esso avvenga una « reazione di fase » ossia che la composizione di ciascuna delle tre fasi possa esprimersi linearmente in funzione di quella delle altre.

L'esperienza dice che per i sali monoclini che possono riguardarsi come soluzioni solide di $ZnSO_4$, $7H_2O$ nel solfato ferroso eptaidrato, la curva di tensione di dissociazione, alla temperatura *t*, è una retta parallela all'asse delle ascisse, e che dunque il sale misto si comporta come la miscela greggia dei due solfati.

I cristalli misti venivano preparati con ogni cura affine di evitare la facile ossidazione del sale ferroso (³). Si sciogliévano, a bagno maria, adoperando acqua distillata bollita, leggermente acidulata con H_2SO_4, quantità variabili di folfato ferroso e solfato di zinco purissimi, in una bevuta chiusa dalla quale era aspirata l'aria sostituendola con gas illuminante che aveva attraversato un grande tubo a *U* pieno di pomice imbevuta di soluzione di pirogallolo e potassa. La temperatura finchè la soluzione non era completa, si manteneva di qualche grado al disotto del punto di trasformazione del $ZnSO_2$, $7H_4O$, indi si abbassava fino a circa 14°, per non meno di 12 ore. I cristalli misti che si formavano, raccolti rapidamente, venivano asciugati su carta bibula,

(¹) On the equil. of heterog. subst.. pag. 156; Cfr. *Duhem*, Mécan. Chim. IV 329.

(²) Journ. of phys. Chem. *5* 35.

(³) Nelle esperienze sui sali misti di solfato di zinco e di ferro fui efficacemente aiutato dal dott. Giovanni Ansaldo, ora chimico nella Società Ilva. Mi è grato rinnovargli qui i miei sentiti ringraziamenti.

compressi, polverizzati, e analizzati mediante una soluzione titolata di permanganato di potassio.

Pesando eguali quantità di una determinata miscela di $ZnSO_4$ $7H_2O$ e di $FeSO_4$, $7H_2O$, aggiungendo la stessa quantità di acqua e lo stesso numero di centimetri cubici di soluzione normale di acido solforico e facendo la soluzione alla stessa temperatura (nello stesso termostato) e lasciando poi cristallizzare i sali misti a temperature diverse, si può misurare la solubilità del solfato di zinco nel solfato ferroso. I risultati di quattro determinazioni sono riassunti nella seguente Tabella:

TABELLA I.

Soluzione				Temperatura	Sale misto
$ZnSO_4,7H_2O$ gr.	$FeSO_4,7H_2O$ gr.	Acqua cc.	H_2SO_4 (N) cc.	di cristallizzazione	$[ZnSO_47H_2O]$ %
3,7	50	60	3	18°,0	4,627
				28°,0	3,718
3,0	45	45	3	19°,0	2,531
				25°,0	1,701

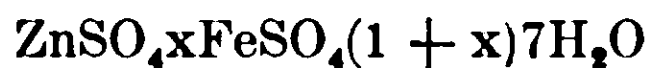
Queste misure possono dare un'idea, per lo meno qualitativa, del calore di solubilità del solfato di zinco nel solfato ferroso.

Le misure di tensione di vapore erano eseguite ponendo in una boccia del tensimetro differenziale un po' di solfato di zinco eptaidrato purissimo, e nell'altra una certa quantità di sale misto. Il termostato era mantenuto, almeno per 24 ore, alla temperatura alla quale si faceva la lettura dell'altezza della paraffina sulle due branche del manometro. Il controllo si aveva ripetendo l'esperienza dopo aver sostituito al sale di zinco il solfato ferroso. La seguente tabella riproduce i risultati di otto misure. La seconda colonna dà le temperature centigrade alle quali la tensione del sale misto e dei sali semplici componenti è eguale

TABELLA II.

$[FeSO_4 7H_2O]$ °/o nel sale misto	Temperatura
96,28	16°,35
95,37	16°,30
93,13	16°,40
89,47	16°,50
74,75	16°,50
66,20	16°,40
55,09	16°,10
37,46	16°,40

È raggiunta così la prova che la dissociazione dei sali misti monoclini

$$ZnSO_4 xFeSO_4(1 + x)7H_2O$$

è *normale*, ossia ciuscun sale composto si disidrata per suo conto come se fosse isolato. La fase solida che si forma insieme col vapor d'acqua è una soluzione solida a cui spetta la formula:

$$ZnSO_4, \ xFeSO_4(1 + x)6H_2O$$

conservando x lo stesso valore che ha nel sale più idratato.

3. Secondo le esperienze di *Hollmann,* le curve di tensione di vapore dei sali misti idrati giacciono sempre al di sotto della retta che congiunge le tensioni dei due componenti (nel diagramma *concentrazione, tensione*). Che anzi, secondo Hollmann, l'aggiunta di piccole quantità di un sale isomorfo abbassa la tensione di quell'idrato che si trova in quantità preponderante (solvente solido), anche quando la tensione di vapore del sale aggiunto sia da sè più grande che quella dell'altro (¹).

Quando noi consideriamo i sali misti

$$FeSO_4, \ xZnSO_4(1 + x)7H_2O,$$

se l'isoterma ($T = \tau$) di tensione, al variare di x, non è rettilinea, bisogna necessariamente ammettere che il sale meno idratato, se è un sale misto, sia rappresentabile col simbolo

$$FeSO_4, \ yZnSO_4(1 + y)nH_2O$$

essendo $n < 7$, $y \neq x$.

(¹) **Hollmann. Z. f. phys. Ch. 37, 195. Cfr. Bruni. Feste Lösungen u. Isomorphismus, pag. 15 e nota 23.**

Ciò si verifica per le soluzioni solide di $FeSO_4 7H_2O$ nel solfato di zinco, ossia per i sali misti rombici. La tensione, al crescere di x, cresce sempre finchè non sia raggiunto il limite della lacuna di miscibilità. Qui la linea comincia a correre parallela all'asse delle ascisse e il valore costante della tensione è quello che spetta al sale misto la cui composizione corrisponde a quella del limite dei sali rombici.

C'è dunque una discontinuità, giacchè, se si assume come asse delle ascisse la retta congiungente i valori della tensione dei sali semplici e come origine degli assi il valore della tensione corrispondente al solfato di zinco eptaidrato, ogni punto della curva relativo ai sali rombici rappresenta la differenza tra la tensione di questi e quella dei sali monoclini.

Le misure, eseguite col tensimetro differenziale, non possono avere la precisione di quelle che si riferiscono ai sali monoclini, perchè si tratta qui di apprezzare delle differenze, anzichè delle eguaglianze di tensione. L'esperienza, anche in questo caso, veniva eseguita ponendo in una boccia del tensimetro alquanto solfato ferroso e nell'altra il sale misto. Mantenuto il termostato a 16°,4 per almeno 24 ore, si ripeteva la misura sostituendo al solfato ferroso il solfato di zinco, e i risultati dovevano coincidere. I valori riportati nella tabella sono la media di parecchie determinazioni. Le letture si facevano con un buon catetometro *Soleil*.

Gli ultimi numeri si riferiscono ai sali misti compresi nella lacuna di miscibilità, costituiti dunque da una miscela dei cristalli delle due forme, rombica e monoclina.

TABELLA III.

$[FeSO_4, 7H_2O]$ % nol sale misto	Differenza di tensione in mm. di paraffina (d = 0,80)
1,74	1,7
3,71	4,17
4,26	4,56
7,83	5,65
9,99	6,75
14,60	9,2
17,11	8,6
24,2	8,9
29,76	8,6

La conseguenza che si può trarre immediatamente da queste misure e da quelle riportate nell'altra tabella è che la quantità relativa dei due solfati nel sale misto influisce sul grado d'idratazione della soluzione solida che prende origine dal processo dissociativo. La discontinuità della curva permette di concludere che le due fasi solide sono *soluzioni solide*.

4. Anche l'isoterma di tensione $(T = \theta)$ dei sali misti

$$MgSO_4, xFeSO_4(1 + x)7H_2O$$

è discontinua. Ma qui i sali monoclini hanno una tensione minore dei componenti e i rombici ne hanno una maggiore.

Ciò fa anche qui ritenere che la forma inferiore d' idratazione sia una soluzione solida.

Del resto se la curva fosse continua, bisognerebbe ammettere l'esistenza di qualche composto definito.

Infatti, restando ferma l'ipotesi che il prodotto della dissociazione sia una soluzione solida, con lacuna di miscibilità, è impossibile ammettere l'esistenza di punti di massimo o di minimo [1]. E bisogna escludere anche l'ipotesi che la soluzione solida meno idratata non abbia lacuna di miscibilità. Giacchè, in generale, in questo caso la linea che spetta al solido meno idratato dovrebbe essere a massimo, mentre l'altra dovrebbe essere sempre ascendente, per i cristalli delle due forme, fino alla lacuna di miscibilità [2]. Qualunque altro andamento è teoricamente impossibile.

Allora, se la curva è continua, bisogna ammettere che il prodotto meno idratato sia un composto definito. In tal caso, i punti nei quali la tangente alla curva è parallela all'asse delle ascisse, starebbero a indicarne la composizione.

(1) Ostwald. Lehrb. II, 3 Teil, pag. 190.
(2) Ostwald. Loc. cit. pag. 189.

Genova, Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Sistemi binari dei cloruri di alcuni metalli monovalenti

Nota di G. POMA e di G. GABBI.

(Giunta il 13 aprile 1912).

Il cloruro rameoso ed il cloruro d'argento possono dare tanto con acido cloridrico, quanto con cloruri alcalini dei sali complessi, in cui il metallo pesante fa parte dell'anione. Così, per esempio, nella letteratura si trova la descrizione di tutta una serie di cuprocloruri alcalini [1] che poterono essere isolati allo stato solido, mentre d'altro lato la misura di solubilità del cloruro d'argento nelle soluzioni dei cloruri di potassio, di sodio, e d'ammonio ecc. [2] provano in modo non dubbio l'esistenza in soluzione, di clorosali d'argento.

Per queste ragioni e per le relazioni che esistono nelle proprietà chimiche e fisiche di taluni dei cloruri dei metalli monovalenti, ho creduto opportuno studiare le curve di raffreddamento dei sistemi CuCl e KCl; CuCl e AgCl.

Già Le Chatelier [3], Plato [4], e Kurnakow e Zemczuznyj [5] realizzarono le curve di raffreddamento del cloruro di sodio e di quello di potassio dimostrando la formazione ad àlta temperatura di soluzioni solide dei due sali i quali, per raffreddamento, tornano a separarsi. Più tardi Zemczuznyj [6] eseguì un'analoga ricerca per il sistema AgCl e KCl giungendo ad escludere che dalla miscela dei due sali fusi si separano complessi solidi, come pure cristalli misti.

Il metodo da noi tenuto nell'eseguire la presente ricerca è essenzialmente il medesimo di quello seguito dagli Autori prima citati. In una parte delle nostre misure ci siamo serviti di un fornellino di lamiera di ferro a doppia parete avvolto in un grosso strato di amianto; nel tubo interno del fornellino sospendevamo, mediante un tappo di amianto, una larga provetta di vetro di Jena, chiusa a sua volta con un secondo tappo di amianto, attraverso al quale, per due fori, passavano il tubetto esterno di un pirometro Le Chatelier, ed una squa-

(1) Abegg's Handbuch der anorg. Chemie Bd II. 1 S. 144.
(2) Abegg's Handbuch der anorg. Chemie Bd II. 1 S. 679.
(3) Compt. rend. 113, 350.
(4) Ber. 36 S. 2375.
(5) Ztschr. anorg. Chemie LII, 186.
(6) Ztschr. anorg. Chemie LVII, 267.

dretta di vetro addutrice di un gas inerte. Il fornellino veniva riscaldato con le fiamme di una grossa Teclu. In tali condizioni però non ci riuscì agevole superare di molto la temperatura di 500°, per cui nella seconda parte del nostro lavoro ci siamo serviti di un piccolo fornello elettrico a resistenza, formato da un tubo di ferro attorno al quale è avvolto un filo di nichel di un millimetro di diametro; tale filo è rivestito da un tessuto di amianto che serve anche da isolatore. Il tubo così avvolto viene posto nell'interno di un cilindro di ferro, e fissato con silice in polvere finissima che ne rende assai buono l'isolamento termico. Con tale dispositivo usando una corrente dell'intensità di sette ampères circa, si può facilmente giungere a temperature anche superiori ai 1000°.

Le pile termoelettriche impiegate furono due: per il sistema CuCl-AgCl, nel quale non v'è mai bisogno di giungere a temperatura superiore ai 500°, ci siamo valsi della coppia a grande forza elettromotrice, rame-costantana, per il sistema CuCl—KCl della coppia platino-platino-rodio.

Il galvanometro usato, possiede due scale graduate direttamente in temperatura, esso venne fabbricato dalle case Siemens & Halske.

Abbiamo messo la maggior cura nella scelta dei sali coi quali abbiamo sperimentato.

Il cloruro potassico ci venne fornito dalla casa Kahlbaum di Berlino, esso apparteneva alla serie di sali che quella Ditta accompagna con certificato di garanzia ed era quindi da ritenersi sufficientemente puro. Il cloruro d'argento fornito dalla stessa Ditta, venne da noi analizzato con risultato favorevole.

É noto invece che il cloruro rameoso tende ad ossidarsi con estrema facilità, noi abbiamo impiegato tre campioni di questa sostanza, aventi diverse provenienze, prima però di usarlo abbiamo ritenuto necessario sottoporlo ad una purificazione. A questo scopo, lo abbiamo sospeso in una soluzione acquosa di anidride solforosa, quindi lo abbiamo filtrato alla pompa e lavato abbondantemente con acido acetico, alcool ed etere. La massa ancora imbibita di quest'ultimo solvente venne introdotta in un pallone tenuto immerso in acqua bollente, mediante un tappo di gomma ed una squadretta nell'interno del pallone, venne praticato il vuoto. In questo modo ci fu possibile ottenere del cloruro rameoso perfettamente bianco, che essendo secco si conservò indefinitamente.

I punti di fusione che abbiamo trovati per questi tre sali sono i seguenti;

AgCl	451°
CuCl	415°
KCl	759°

La temperatura di fusione del cloruro d'argento non risulta ben definita nella letteratura, poichè esistono fortissime discordanze fra i vari autori. Così essa è secondo Kohlrausch (1) 487°, secondo Ehrhard (2) 490°, secondo O. H. Weber (3) 450° e secondo Zemezuznyj (4) 451°.

Le nostre ricerche dànno risultati che stanno in accordo con quelli di questi ultimi Autori. La temperatura di fusione del CuCl è secondo Carnelly (5) di 434°,4, quella trovata da noi 415°, tale differenza non può per ora essere imputata ad impurità, perchè i tre diversi campioni che di questo sale abbiamo fatto uso, fondevano tutti alla stessa temperatura benchè fossero di provenienze diverse. Se mai la differenza potrà dipendere dal metodo di misura.

La temperatura di fusione del cloruro potassico è secondo Tamman (6) di 778°, secondo Zemezuznyj 790°, secondo Plato (8) 772° e secondo Ramsag e Eumorfopoulos (9) 762°. Il valore trovato da noi concorda sufficientemente con quest'ultimo, ad ogni modo anche qui può essere fatta l'osservazione precedente.

In causa dell'estrema ossidabilità del CuCl, tutte le funzioni da noi eseguite, vennero fatte in un'atmosfera di azoto.

Sistema CuCl — AgCl.

Come risulta dalla figura *(a)* annessa, la curva di fusione in questo sistema è semplicissima. Nella seguente tabella sono raccolti i risultati da noi ottenuti.

(1) Ann. Ph. Chem. Wiedm. 17, 642.
(2) Ann. Ph. Chem. Wiedm. 24, 215.
(3) Zeitschr. anorg. Chemie 21, 305.
(4) Loc. cit.
(5). Journ. Chem. Soc. 33, 273.
(6) Zeitschr. anorg. Chemie 43, 215.
(7) Zeitschr. physik. Chemie 55, 721.
(9) Phil. Mag. 41, 360.

TABELLA I.

Percentuale in peso di AgCl	Inizio della cristallizzazione in centigradi	Temperatura eutettica	Durata dell'arresto in secondi
0	415°	—	—
4	410°	—	—
6,66	400°	—	—
10	395°	—	—
12,5	388°	240°	20"
13,3	385°	245°	30"
25	359°	250°	200"
37,5	324°	250°	320"
45	300°	250°	400"
50	279°	250°	460"
55	260°	250°	520"
63,5	270°	250°	460"
67	295°	250°	400"
75	335°	250°	280"
85	385°	250°	180"
90	405°	250°	76"
93,33	415°	—	—
97	435°	—	—
100	451°	—	—

Le temperature dei due primi arresti eutettici sono alquanto più basse di 250°, ciò che però alla estrema concentrazione, si verifica abbastanza frequentemente. Il peso totale di ciascuna miscela, fu ordinariamente di 20 gr., però quando le miscele erano rispetto ad uno dei due componenti, assai diluite allo scopo di rendere più evidenti gli arresti eutetti, operammo con miscele del peso di 30 gr. Date le condizioni di ottimo isolamento termico in cui abbiamo lavorato non è verosimile che ci siano sfuggiti arresti anche notevolmente piccoli; noi possiamo quindi concludere che mentre allo stato liquido CuCl e AgCl sono perfettamente miscibili, allo stato solido presentano una larghissima lacuna di solubilità, di cui possiamo calcolare per estrapolazione i limiti estremi. Dall'annessa figura appare evidente che

dalla miscela fusa non si separa per raffreddamento nessun composto tra i due componenti.

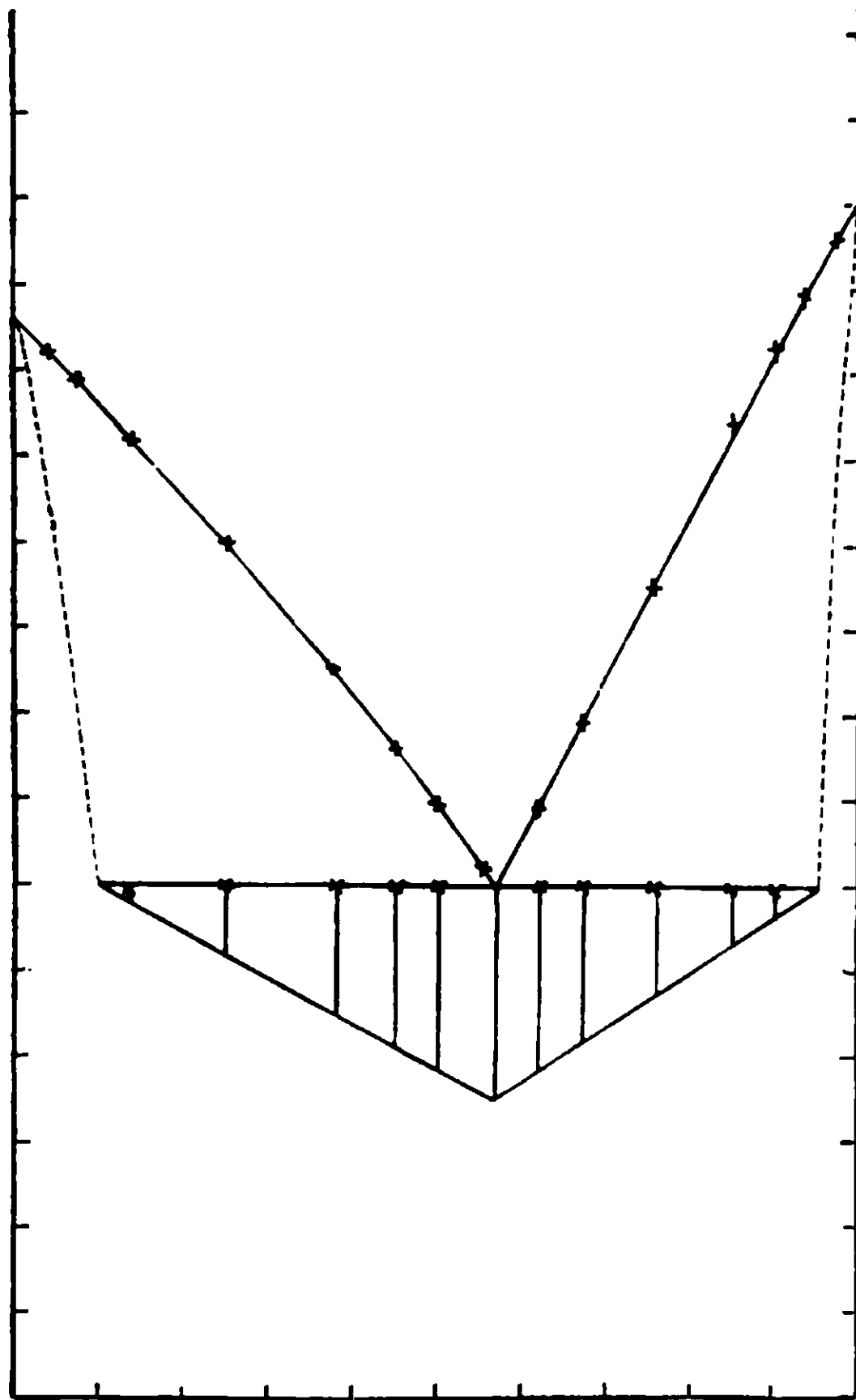



Fig. 1.

Sistema CuCl — KCl.

In questo caso i fenomeni si presentano alquanto più complessi. Come risulta dall'annessa tabella, nelle curve di fusione si hanno talora due arresti e l'andamento della curva è quello caratteristico per i sistemi binari in cui tra i due componenti, si forma un composto che si dissocia ad alta temperatura.

Ecco i risultati ottenuti.

TABELLA II.

Percentuale in peso di KCl	Inizio della cristallizzazione in centigradi	Primo arresto eutettico	Durata del primo arresto in secondi	Secondo arresto	Durata del secondo arresto in secondi
0	415°	—	—	—	—
3	395°	142°	130"	—	—
5	375⁴	141°	170"	—	—
12	310°	142°	520"	—	—
25	181°	143°	920"	—	—
28	144°	144°	1220"	—	—
33	200°	144°	960"	—	—
40	285°	143°	700"	234°	88"
50	450°	143°	450"	236°	200"
60	545°	142°	320"	236°	300"
70	635°	142°	220"	235°	290"
80	690°	—	220"	235°	290"
90	735°	—	—	225°	123⁹
100	759°	—	—	—	—

Come si vede il punto di cristallizzazione primaria si abbassa sino alla temperatura di 141° che corrisponde al primo eutettico.

Dal lato del CuCl la curva delle durate dell'arresto arriva sino all'ordinata corrispondente ciò che permette di escludere la formazione di cristalli misti. Al di là della concentrazione corrispondente all'eutettico, la curva per quantità maggiori di KCl sale rapidamente. Intorno alla temperatura di 236° per tutte le concentrazioni superiori al 38°/₀ in peso di KCl, si nota nelle curve di raffreddamento un altro arresto.

Data la forma della curva di fusione e l'andamento delle durate d'arresto deve escludersi che esso sia dovuto alla formazione di due strati liquidi, rimane adunque soltanto possibile il caso della formazione di un composto, che fonde con decomposizione. Noi non siamo stati in grado di stabilire con assoluta certezza a quale concentrazione di KCl corrisponda la massima durata di questo arresto.

Con tutta probabilità però essa si aggira intorno al 60 °/₀. La ragione di questa incertezza sta nel fatto che l'eutettico che corrisponde a 147° si arresta sicuramente molto al di là dell'80 °/₀ circa.

E' noto infatti che nel caso teorico l'arresto eutettico dovrebbe arrestarsi in corrispondenza alla massima durata del secondo arresto, ciò però assai spesso non si verifica, poichè il composto che si separa

[CuCl₃]K₂

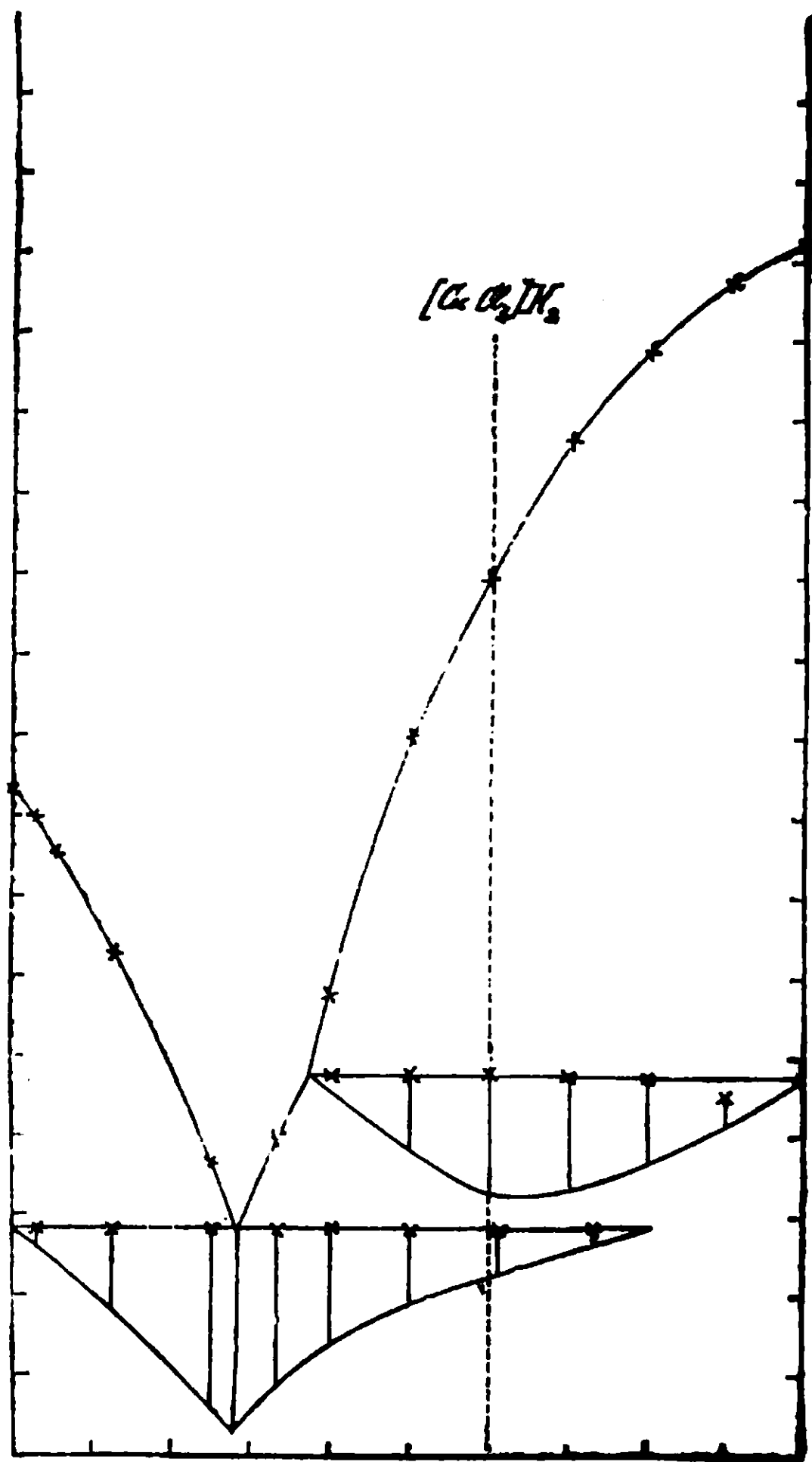



FIG. 2

all'atto del congelamento va a rivestire i cristalli già formati del secondo componente, impedendo che essi partecipino alla reazione. Riducendo le percentuali in peso con le quali abbiamo fino ad ora espresso la concentrazione del KCl in molecole per cento, si ottiene 66 °/₀. Ciò significa con tutta verosimiglianza che al composto che si forma compete la formula $CuCl_3K_2$, che è appunto il cuprocloruro di potassio che per altre vie era già stato ottenuto.

Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma.

Solubilità ed elettroaffinità.

Nota di F. CALZOLARI.

In quasi tutti i trattati di Chimica viene fatto rilevare, per alcune serie di elementi, la relazione che esiste tra il loro peso atomico e la solubilità dei loro sali. Si nota, per esempio, che la solubilità diminuisce col crescere del peso atomico del metallo nei cloruri, nei solfati e nei nitrati di calcio, stronzio e bario e nei cloropatinati e negli allumi di potassio, rubidio e cesio mentre ha un andamento opposto negli idrati e nei carbonati di calcio, strozio e bario e nei bitartrati di potassio, rubidio e cesio.

Regolarità analoghe vennero anche constatate in serie di sali aventi comune il catione. Il ioduro di argento è meno solubile del bromuro e questo del cloruro. Altrettanto va ripetuto per i sali alogenati tallosi, rameosi e per quelli di piombo. La solubilità aumenta invece col crescere del peso atomico dell'alogeno nei cloruri, bromuri e ioduri dei metalli alcalini.

Un certo rapporto tra solubilità e peso atomico nelle serie dei sali aventi un ione in comune e l'altro ione analogo, nel senso del sistema periodico, doveva essere certamente ammesso anche dal Mendeleeff perchè egli, descrivendo le proprietà dell'ekasilicio, prima della scoperta del germanio, gli attribuì la capacità di dare un fluosale di potassio più solubile del fiuosilicato di potassio e meno solubile del fluostannato.

Fra i tentativi [1] diretti a scoprire la legge generale che è adombrata dalle regolarità su ricordate l'unico che merita considerazione è quello dovuto ad Abegg e Bodländer [2]. Secondo questi autori la solubilità di un sale sarebbe una funzione dell'elettroaffinità dei suoi componenti (atomi, radicali) cioè delia tendenza di questi ultimi a caricarsi di elettricità, a diventar ioni.

Col crescere dell'elettroaffinità crescerebbe la solubilità ed in una serie di sali aventi un ione comune la solubilità dipenderebbe dall'elettroaffinità dei cationi o degli anioni differenti. Tutto ciò si ve-

(1) C. Rossi Gazz. Chim. Ital. 1901, II, 502; W. O. Rabe Z. f. anorg. Chem. *31* (1902), 154.

(2) Z. f. Anorg Chem. *20*, (1899) 457.

invece confermare i risultati delle misure di Pawlewski [1] per il clorato di potassio: che questi risultati siano errati lo prova anche il fatto che rappresentandoli graficamente non si ottiene una linea continua.

I risultati ottenuti sono riportati nelle tabelle seguenti nelle quali le solubilità sono espresse in grammi di sostanza per 100 gr. di solventi ed in gr. equivalenti per litro.

Solubilità dei clorati di Potassio, Rubidio e Cesio

Temperature	100 grammi di acqua sciolgono					
	Clorato di Potassio		Clorato di Rubidio		Clorato di Cesio	
	gr.	gr. equiv.	gr.	gr. equiv.	gr.	gr. equiv.
0°	3,30 [2]	0,2631	2,138	0,1265	2,46	0,1137
8°	4,48	0,3656	3,07	0,1818	3,50	0,1618
19°,8	7,15	0,5834	5,36	0,3173	6,28	0,2930
30°	10,27	0,8380	8,00	0,4737	9,53	0,4406
42°,2	—	—	12,18	0,7389	14,94	0,6907
49°,08	18,96 [2]	1,547	—	—	—	—
50°	—	—	15,98	0,9461	19,40	0,8970
74°,9	35,40 [2]	2,888	—	—	—	—
76°	—	—	34,12	2,020	—	—
77°	—	—	—	—	41,65	1,926
99°	57,3	4,675	62,8	62,8	76,5	3,537

(1) Berichte *32*, 1899, I, 1040.
(2) Gay-Lussac. Ann. Chim. Phys. 11, 314 (1819).

Solubilità dei perclorati di Potassio, Rubidio e Cesio

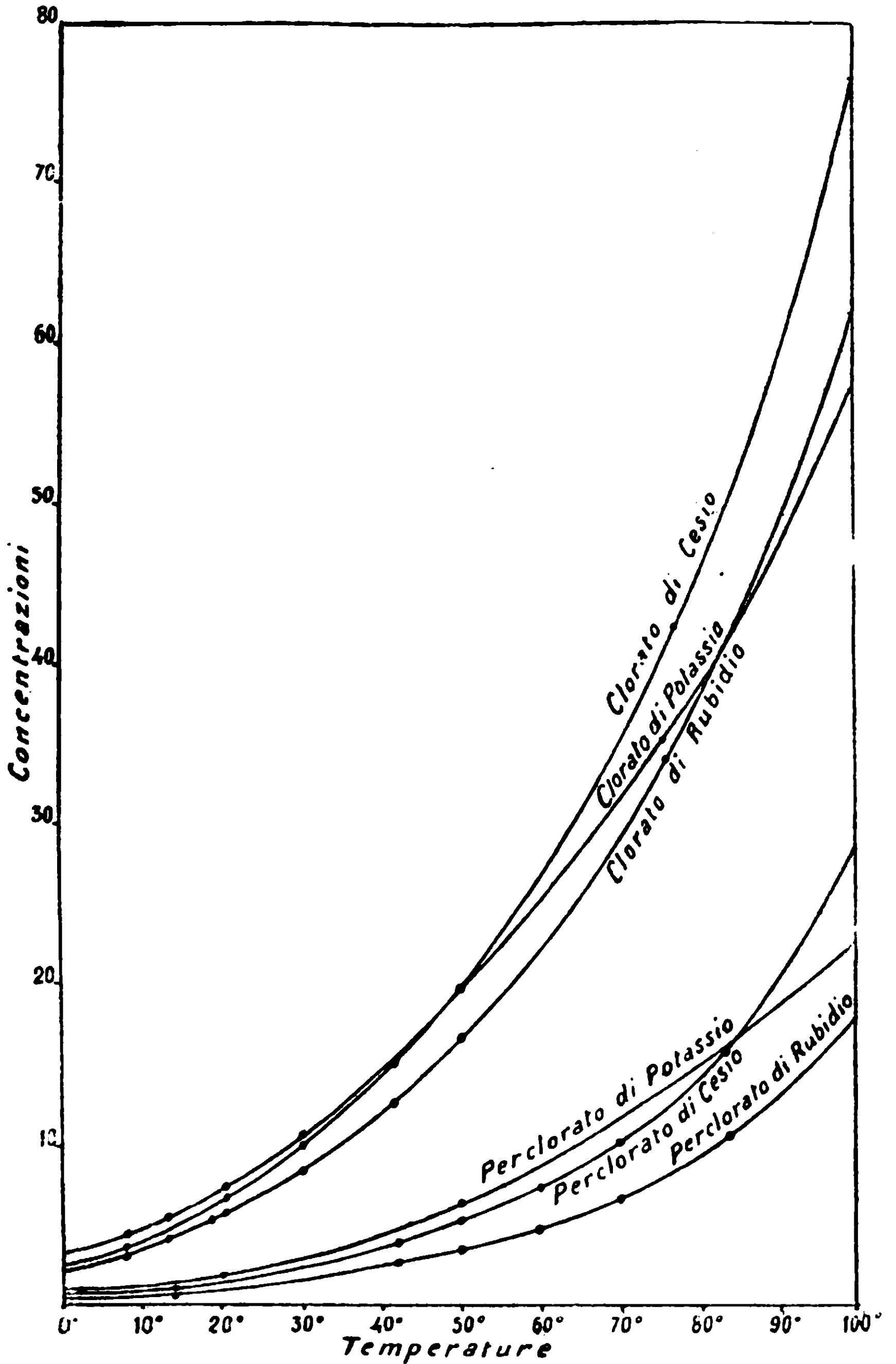
Temperature	100 grammi di acqua sciolgono					
	Perclor. di Potassio		Perclor. di Rubidio		Perclorato di Cesio	
	gr.	gr. equiv.	gr.	gr. equiv.	gr.	gr. equiv.
0°	0,70 (1)	0,0505	—	—	—	—
8°,5	—	—	0,59	0,0319	0,91	0,0391
10°	1,14 (2)	0,0823	—	—	—	—
14°	—	—	0,767	0,0415	1,19	0,0512
15°	1,54 (3)	0,1111	—	—	—	—
20°,5	1,90	0,1371	—	—	—	—
33°,7	—	—	1,84	0,0995	2,99	0,1287
42°	—	—	2,64	0,1427	4,09	0,1761
50°	6,45 (1)	0,4655	3,55	0,1920	5,47	0,2355
60°	—	—	4,85	0,2623	7,30	0,3143
70°	12,3	0,8877	6,72	0,3635	9,79	0,4215
84°	—	—	10,42	0,5635	16,51	0,7108
99°	22,2	1,602	17,39	0,9405	28,57	1,230

Dall'esame delle tabelle risulta anzitutto che i valori della solubilità del clorato di cesio e del perclorato di cesio non corrispondono a quanto si poteva prevedere in base alla teoria dell'elettroaffinità. Il clorato ed il perclorato di cesio alla temperatura di 20° quantunque meno solubili dei corrispondenti sali di potassio sono più solubili dei sali di rubidio, dimodochè questi ultimi non sono per la solubilità intermedi tra il potassio ed il cesio. Esprimendo le solubilità in equivalenti l'anomalia scompare per i clorati perchè il rapporto tra i pesi

(1) Muir. Gmelin-Kraut. Hdb. d. anorg. Chem. 7 Auf. II, 1; 106.
(2) Hutstein I. B. 1851, 331.
(3) Serullas. Gmelin-Kraut Hdb. l. c.

molecolari dei clorati di cesio e di rubidio è maggiore di quello che esiste tra la solubilità di questi sali.

Per i perclorati la differenza è così forte che l'anomalia persiste anche esprimendo le solubilità in gr. equivalenti per litro. Concludendo a 20° non c'è parallelismo tra solubilità di questi sali e l'elettroaffiinità dei metalli.

Se si studia l'andamento della solubilità a diverse temperature si osserva un comportamento molto singolare che risulta evidente osservando le curve di solubilità. A 49° la curva del clorato di potassio taglia quella del clorato di cesio ed a 84°-85° taglia quella del clorato di rubidio dimodochè tra 0° e 49° le solubilità si dispongono in ordine crescente così: rubidio, cesio e potassio; tra 49° e 84°: rubidio, potassio e cesio: sopra gli 85°: potassio, rubidio e cesio.

Per i perclorati si ha un comportamento analogo: la curva del perclorato di potassio incontra quella del perclorato di cesio a circa

85° ed accenna ad incontrarsi a temperatura superiore a 100° con quella del perclorato di rubidio.

Concludendo:

1. Si è trovato con misure sperimentali che non sussistono le regolarità previste dalla teoria dell'elettroaffinità per la solubilità dei clorati e perclorati di potassio, rubidio e cesio.

2. L'ordine nel quale detti sali possono venir disposti a seconda della solubilità varia colla temperatura.

Lavoro eseguito nell'istituto di Chimica dell'Università di Ferrara diretto dal prof. G. A. Barbieri.

Relazione fra il numero di iodio e la struttura degli acidi della serie oleica.

Nota di G. PONZIO e C. GASTALDI.

Nulla di preciso si sa sulla relazione fra il cosidetto *numero di iodio* e la struttura degli acidi $C_nH_{2n-2}O_2$. È noto soltanto che l'acido oleico $CH_3 . (CH_2)_7 . CH : CH . (CH_2)_7 . COOH$ ha un numero di iodio molto prossimo a quello teorico, mentre l'acido crotonico $CH_3 . CH : CH . COOH$ lo ha notevolmente inferiore.

D'altra parte anche molto discordanti sono i dati che si hanno sulle altre proprietà additive degli acidi della serie oleica. Per esempio, i primi termini son facilmente ridotti da zinco ed acido solforico diluito negli acidi saturi corrispondenti, mentre quelli superiori, in tali condizioni, non addizionano idrogeno. Per contro, l'amalgama di sodio riduce soltanto quegli acidi in cui il doppio legame trovasi vicino al carbossile e non riduce quelli nei quali il doppio legame è più distante.

Non potendosi quindi, in base ai due dati di fatto su riferiti, concludere se il valore del numero di iodio dipende dalla grandezza molecolare o dalla posizione del doppio legame, abbiamo creduto non privo di interesse risolvere la questione con una serie di esperienze comparative che formano oggetto della presente Nota.

Tralasciando, naturalmente, di occuparci dell'acido oleico

$$CH_3 . (CH_2)_7 . CH : CH . (CH_2)_7 . COOH ,$$

che fu già preso in esame da altri chimici, e che, come abbiamo

detto, ha un numero di iodio normale, ci siamo limitati a studiare il comportamento degli acidi: undecilenico $CH_2:CH.(CH_2)_8.COOH$, crotonico $CH_3.CH:CH.COOH$, 2,3-ipogeico $CH_3.(CH_2)_{12}.CH:CH.COOH$ e 2,3-oleico $CH_3.(CH_2)_{14}.CH:CH.COOH$; il primo dei quali ha, come l'acido oleico ordinario, il doppio legame molto distante dal carbossile, mentre gli ultimi tre lo hanno molto vicino a questo.

Per ogni acido abbiamo determinato il numero di iodio coi metodi soliti, attenendoci alle cosidette *prescrizioni ufficiali* e cioè: col metodo di Hübl (soluzione alcoolica di cloruro mercurico e di iodio) dopo 4 ore, col metodo di Wijs (soluzione acetica di cloruro di iodio) dopo $^1/_2$ ora, col metodo di Hanuss (soluzione acetica di bromuro di iodio) dopo $^1/_2$ ora.

Dai numeri qui sotto riportati risulta che l'acido undecilenico (di Kahlbaum) ha un numero di iodio molto prossimo a quello teorico.

Acido undecilenico $CH_2:CH.(CH_2)_8.COOH$.

Numero di iodio calcolato 137,8
» » trovato: metodo Hübl 135,1
» » » » Wijs 137,3.

Invece hanno un numero di iodio molto inferiore a quello teorico: l'acido crotonico [1] (di Kahlbaum), l'acido 2,3-ipogeico (preparato in laboratorio per azione dell'idrato potassico sull'acido α-iodopalmitico) [2] e l'acido 2,3-oleico (preparato in laboratorio per azione dell'idrato potassico sull'acido α-iodostearico) [3].

Acido crotonico $CH_3.CH:CH.COOH$.

Numero di iodio calcolato: 295,0
» » trovato: metodo Hübl 17,4
» » » » Wijs 10,3
» » » » Hanuss 4,3

Acido 2, 3-ipogeico $CH_3.(CH_2)_{12}.CH:CH.COOH$

Numero di iodio calcolato: 99.8
» » trovato: metodo Hübl 6,6
» » » » Wijs 20,4
» » » » Hanus 1,9

(1) Il numero di iodio dell'acido crotonico era già stato determinato da Gomberg (Berichte *35*, 1840, 1902) il quale aveva trovato 8, non sappiamo però con quale metodo.

(2) Gazz. Chim. Ital., *35*, II, 132, 1905.

(3) Gazz. Chim. Ital., *34*, II, 77, 1904.

Acido 2, 3-oleico $CH_3 . (CH_2)_{14} . CH : CH . COOH$

Numero di iodio calcolato: 89,7

»	»	trovato:	metodo	Hübl	8,7
»	»	»	»	Wijs	18,0
»	»	»	»	Hanuss	3,0

In base a questi dati riteniamo di poter concludere che è la posizione del doppio legame nella molecola degli acidi non saturi della serie $C_nH_{2n-2}O_2$ quella che influisce sul valore del numero di iodio, nel senso che questo è normale se il doppio legame è lontano dal carbossile, mentre è notevolmente inferiore al teorico se il doppio legame è vicino al carbossile.

È da notare però che le determinazioni del numero di iodio vanno eseguite nei modi sopra indicati, cioè facendo agire il cloruro di iodio per 4 ore col metodo di Hübl o per $^1/_2$ ora col metodo di Wijs, e il bromuro di iodio per $^1/_2$ ora. In realtà, non è che gli acidi non saturi aventi il doppio legame vicino al carbossile non posseggano proprietà additive: soltanto queste si manifestano meno energicamente, cioè la posizione del doppio legame influisce semplicemente sulla velocità della reazione.

Infatti, prolungando sufficientemente la durata dell'azione, il numero di iodio dell'acido 2, 3-oleico cresce coi due metodi Hübl e Ilanuss e diventa quasi normale col metodo di Wijs.

Acido 2, 3 - oleico $CH_3 (CH_2)_{14}$. CH: CH. COOH

Numero di iodio calcolato 89,7

»	»	trovato:	metodo	Hübl,	dopo	4	ore,	8,7
»	»	»	»	»	»	8	»	13,0
»	»	»	»	»	»	24	»	27,0
»	»	»	»	»	»	75	»	35,6
»	»	»	: metodo	Hanuss	»	$^1/_2$	ora	3,0
»	»	»	»	»	»	2	ore	8,0
»	»	»	»	»	»	5	»	14,3
»	»	»	»	»	»	20	»	32,1
»	»	»	»	»	»	70	»	45,9
»	»	»	: metodo	Vijs	»	$^1/_2$	ora	18,0
»	»	»	»	»	»	3	ore	37,7
»	»	»	»	»	»	12	»	76,2
»	»	»	»	»	»	24	»	84,2
»	»	»	»	»	»	70	»	86,8

E che si formino prodotti di addizione col cloruro o col bromuro di iodio (e non prodotti di sostituzione alogenati) è provato dal fatto che l'acido 2,3-oleico può addizionare due atomi di bromo e dare, come abbiamo riferito in due note precedenti (1), il dibromuro $CH_3.(CH_2)_{14}.CHBr.CHBr.COOH$ (acido 2,3-dibromostearico) fusibile a 72°.

Ma, colle avvertenze di cui sopra, è evidente che la determinazione del numero di iodio può costituire un buon metodo di controllo per stabilire la posizione del doppio legame in un acido non saturo.

Ci riserviamo di estendere queste ricerche ad altre serie di composti

Sassari — Istituto di Chimica Farmaceutica e tossicologica della R. Università.

Giugno 1912.

(1) Gazzetta Chimica *34*, II. 85 (1904) e *35* II, 570 (1905).

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39.

Altre applicazioni del processo di precipitazione di ioduri in liquido solforico.

Nota di G. BRESSANIN.

(Giunta il 15 aprile 1912).

Come l'arsenico e l'antimonio, anche lo stagno precipita quando venga trattato in soluzione solforica a 50° Bè con ioduro di potassio. La sensibilità di questa reazione è molto elevata, superiore a quella che presentano i sali stannosi col cloruro mercurico, col vantaggio che viene data dai sali di stagno tanto al massimo che al minimo di ossidazione. Il precipitato che si forma è giallo-canarino, simile a quello dell'ioduro di arsenico: ma da questo si differienzia, perchè solubilissimo nell'acido cloridrico, mentre fu osservato che l' ioduro d'arsenico in questo acido è quasi insolubile. L' iodo-composto di stagno avrebbe un comportamento analogo a quello dell' ioduro di antimonio da cui però differisce per il colore (l' ioduro d'antimonio è rosso-arancio) e per una maggiore solubilità nell'acido cloridrico.

Riconosciuta cosi l'analogia di comportamento dei composti di stagno con quelli di antimonio, ho voluto provare se il processo di determinazione, già descritto in mie precedenti note, si poteva applicare anche allo stagno. Preparai una soluzione stannosa sciogliendo del cloruro stannoso cristallizzato, puro, in acido solforico a 50° Bè, agevolando la soluzione con leggero riscaldamento. Il titolo di cloruro stannoso adoperato era stato precedentemente determinato col solito processo iodometrico. La quantità di cloruro stannoso era inferiore a gr. 0,100 per cento di soluzione. In una parte aliquota precipitavo lo stagno con soluzione di ioduro di potassio al 30 °/₀. Il precipitato veniva raccolto su filtro di amianto, lavato con acido solforico 50° Bè e poi sciolto con soluzione diluita di sale di Seignette. Dopo di aver reso il liquido leggermente alcalino con bicarbonato di sodio, procedevo alla titolazione con soluzione di iodio $^N/_{100}$. La titolazione avrebbe dovuto avvenire secondo le seguenti equazioni:

$$SnI_2 + 4NaHCO_3 = SnO_2Na_2 + 2NaI + 4CO_2 + 2H_2O$$

$$I_2 + 2NaHCO_3 + SnO_2Na_2 = SnO_3Na_2 + 2NaI + H_2O + 2CO_2 .$$

I risultati ottenuti non corrisposero: le quantità trovate erano notevolmente inferiori a quelle calcolate, ed ho anche osservato che

ritardando di fare la precipitazione si ottenevano risultati sempre più bassi.

Per ottenere delle soluzioni solforiche di composti di stagno al massimo di ossidazione, sciogliev̀o piccole quantità pesate di stagno purissimo in acqua regia. La soluzione veniva evaporata fino a completa secchezza a bagno-maria, ed il residuo ripreso con acido solforico a 50° Bè, debolmente riscaldando. Ho osservato che aggiungendo qualche cristallino di sale di Seignette o di acido tartarico la soluzione viene assai agevolata. Procedevo quindi nella stessa maniera come per i composti stannosi: il precipitato sciolto, neutralizzato con bicarbonato di sodio, non assorbiva affatto iodio. È evidente quindi che i composti stannici precipitano sotto forma iodurata stannica: essi si comportano in modo assolutamente diverso dagli arseniati e dagli antimoniati, in quanto che questi trattati in liquido solforico con KI precipitano sotto forma di AsI_3 e SbI_3, mettendo in liberta dello iodio. Così che sono indotto a credere che le differenze osservate nella determinazione dei composti stannosi siano dovute al fatto che già al momento della soluzione incomincia l'ossidazione che poi prosegue fino al compimento della reazione. Dato quindi il fatto che i composti stannici precipitano sotto forma iodurata stannica, deducevo che la determinazione dell'arsenico e dell'antimonio si potesse fare anche in presenza dello stagno, quando prima si avesse avuto cura di ossidare. Io ho applicato il processo alla determinazione dell'arsenico e dell'antimonio nei seguenti miscugli:

1. Antimonio — Stagno.
2. Antimonio — Stagno — Piombo.
3. Arsenico — Stagno.
4. Arsenico — Stagno — Piombo.

La soluzione veniva fatta in acqua regia e si procedeva nel modo accennato a proposito dei composti stannici. Ecco i risultati:

quantità pesate:				quantità trovate
Sb gr. 0,0268	, Sn gr. 0,086			di Sb gr. 0,0267
Sb » 0,04518	, Sn » 0,097			di Sb » 0,0451
Sb » 0,0263	, Sn » 0,050	, Pb 0,047		di Sb » 0,0262
As » 0,045	, Sn » 0,039			di As » 0,0447
As » 0,059	, Sn » 0,080	, Pb 0,038		di As » 0,0586

In seguito ho esteso le mie ricerche alla determinazione dell'arsenico nel rame commerciale, in cui è talvolta contenuto in quantità piccolissima. Per la determinazione dell'arsenico nel rame furono proposti e sono usati vari processi: alcuni ponderali, altri volumetrici, ma richiedono la distillazione. Il dott. Azzarello [1] al processo di distillazione di Hollard e Bertiaux ha apportato alcune modificazioni, così da renderlo più rapido ed esatto. La difficoltà maggiore, che doveva essere superata per adattare il metodo di determinazione dell'arsenico al rame, consisteva nel fatto che, data la piccola percentuale di arsenico, bisogna adoperare quantità abbastanza rilevanti di rame, e siccome i sali ramici trattati con ioduro di potassio mettono in libertà un atomo di iodio per un atomo di rame, la quantità di iodio che si libera è tale che non può essere eliminata con il solo lavaggio con soluzione di ioduro di potassio in acido solforico.

Il processo quindi ha dovuto essere modificato, ed ecco come si opera. Gr. 0,5 del rame in esame, ridotto in trucioli, vengono sciolti in ccm. 5 di acqua regia in capsula di porcellana: la soluzione si ta a freddo o a leggerissimo calore su cartone di amianto. Poi si porta a secchezza a bagno-maria oppure anche sullo stesso amianto, fino a che siano scomparsi i vapori acidi: si riprende quindi con acido solforico a 50° Bè, agevolando la soluzione col calore. Per questa soluzione si devono impiegare circa ccm. 250 di acido solforico. Si travasa il tutto in un bicchiere a precipitazione e, dopo raffreddamento, si aggiungono ccm. 25 di soluzione di ioduro di potassio al 30 %. Precipitano così l'ioduro di rame e l'ioduro di arsenico: la quantità di soluzione di ioduro di potassio è rilevante, ma è assolutamente necessaria per tenere in soluzione l'iodio, che altrimenti si separerebbe in cristalli. Si lascia riposare circa 20 minuti, fino a che tutto il precipitato si sia depositato. Contemporaneamente a questa operazione si prepara un filtro di amianto, che bisogna sia fatto con molta cura e con pasta finissima di amianto. Si filtra alla pompa per decantazione il liquido limpido soprastante e poi si versa tutto il precipitato sul filtro. Si lava il precipitato con 30-40 ccm. di acido solforico contenente il 5 % di soluzione di ioduro di potassio al 30 %. Con questo lavaggio non tutto l'iodio viene eliminato: perciò per

(1) Gazz. Chim. Anno 39°, parte II, pag. 450.

sciogliere l'ioduro di arsenico impiego una soluzione diluita di acido solforoso: con che l'iodio viene ridotto. Cento cem. della soluzione solforosa sono sufficienti per portare in soluzione tutto l'ioduro di arsenico sia del filtro, come quello rimasto aderente alle pareti del bicchiere in cui si è fatta la precipitazione. Se il filtro è fatto bene, il liquido filtrato è limpido: altrimenti può passare l'ioduro rameoso, e, siccome ho osservato che questo composto in soluzione alcalina assorbe iodio, è necessario di eliminarlo, e ciò si fa portando a volume il liquido filtrato e filtrando nuovamente per carta asciutta. Avuta così la soluzione perfettamente limpida, essa è acida per acido solforico e contiene un eccesso di acido solforoso: perciò in presenza di salda d'amido aggiungo tanta soluzione di iodio fino ad ottenere una appena sensibile colorazione azzurra. A questo punto alcalinizzo con bicarbonato di sodio e continuo la titolazione colla soluzione di iodio; la quantità aggiunta in questo ultimo periodo della titolazione è quella che serve a calcolare la dose di arsenico.

I risultati ottenuti adoperando del solfato di rame sicuramente puro ed aggiungendovi delle quantità di arsenico nelle proporzioni in cui esso è contenuto comunemente nel rame commerciale furono assai soddisfacenti. Però volendo avere un controllo sulla esattezza del metodo, pregai il dott. Azzarello delle Ferrovie dello Stato, che si era occupato di queste ricerche, di mandarmi alcuni campioni di rame arsenifero, che fossero stati da lui analizzati e le cui percentuali di arsenico fossero solo a lui note. Il dott. Azzarello mi fornì alcuni campioni di rame ridotti in truccioli, contrassegnati con numeri: fatta l'analisi, ci scambiammo i risultati:

N.° del campione	Quantità °/$_0$ di arsenico trovata Bressanin	Azzarello
601	0,44	0,44
340	0,36	0,35
368	0,71	0,75
401	0,41	0,39
591	0,20	0,19

Le quantità di ioduro di potassio e di acido solforico che si devono adoperare sono rilevanti, ma tanto lo iodio dell'ioduro di potassio eccedente alla precipitazione, quanto l'acido solforico si pos-

sono ricuperare facilmente seguendo le indicazioni date nella mia memoria: *Sopra un nuovo processo di depurazione dell'acido solforico* [1].

Dall'Istituto di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Padova, marzo 1912.

Sulla solanidina tuberosum.

Nota II di A. COLOMBANO.

(Giunta il 13 giugno 1912).

In una Nota precedente pubblicata diversi anni addietro [2], io ero riuscito a dimostrare in modo sicuro la differenza di composizione chimica che esiste fra la solanina estratta — sempre con lo stesso processo — da due solanum diversi, tuberosum e sodomaeum. Si metteva allora, fra l'altro, in rilievo la differenza dei caratteri fisici che, in questo caso, si ha per uno dei suoi prodotti di decomposizione — la solanidina — caratteri fisici in parte già fatti noti nella prima memoria pubblicata in collaborazione col prof. Oddo « Sulla solanina sodomaeum » [3].

Restava tuttavia, per completare lo studio comparativo di questo glucoside di provenienza diversa, estendere le ricerche sul primo prodotto che si ottiene nella sua scissione idrolitica, preparandolo in condizioni diverse da solanina ottenuta o da uno stesso solanum o da solanum differenti, purificandolo o analizzandolo con metodi e cure rigorosamente uguali e preparandone sali e qualche derivato.

Queste ricerche, d'altra parte, si facevano oggi ancora più necessarie dopo che Oddo e Cesaris [4], con largo corredo di dati sperimentali, riuscivano a definire la formula grezza della solanina del sodomaeum ed in altro lavoro [5] il prof. Oddo, quella della so-

[1] Atti del R. Istituto Veneto di Scienze, Lett. ed Arti. Anno 1912, pag. 237.

[2] R. Acc. dei Lincei XVI, Serie 5.a, 2.o sem. fasc. 10 e 11 (1907) e Gazz chim. *38*, I, 19 (1908).

[3] Gazz. chim. *35*, I (1905).

[4] Gazz. chim. *41*, P. I pag. 490.

[5] Gazz. chim. *41*, P. I pag. 534.

lanidina ottenuta per scissione della solanina estratta dallo stesso solanum.

Riservandomi di pubblicare fra breve i risultati, in parte già avuti, estraendo questi alcaloidi da alcuni altri solanum, sotto questo rapporto non ancora esaminati, ho creduto opportuno riprendere lo studio della solanidina tuberosum preparando a questo scopo campioni diversi di essa da solanina da me estratta — con uno stesso processo o con processo diverso — dai germi dei tuberi del s. tuberosum, oppure preparandola dalla solanina t. del commercio e comparando i risultati analitici ottenuti, oltre che fra loro, con quelli già avuti assieme e più estesamente in seguito — nel Laboratorio di Pavia — dal prof. Oddo con la solanidina del sodomaeum [1].

In questo modo mentre da un lato si poteva definire la questione che dura da tanto tempo ancora irresoluta, se cioè la solanidina ottenuta dalla solanina dei germi delle patate abbia o no sempre composizione uguale e costante, si portava un nuovo contributo per dimostrare come sia invece netta la differenza di composizione chimica fra la solanina tuberosum e quella sodomaeum, e come la differenza fra i due glucosidi è data, oltre, forse che dagli zuccheri che contengono — dalla base — la solanidina — che con essi, come primo prodotto di decomposizione, si ottiene nella sua scissione idrolitica.

Come verrà esposto nella parte sperimentale, la preparazione della solanidina tuberosum fu da me fatta in tre modi diversi, mettendomi così in condizione di stabilire se il metodo di preparazione di questa base, fosse realmente la causa delle notevoli discrepanze che si hanno per essa, potendo questa causa essere specialmente determinata da presenza di altre basi di comportamento chimico analogo, dato il terreno di formazione di questo principio attivo.

La solanidina ottenuta con questi processi diversi fu invece purificata rigorosamente sempre con uno stesso metodo ed i caratteri fisici, che cosi purificata, essa presenta sono uguali a quelli già descritti e cioè, fin dalla prima estrazione coll'etere si ha in lunghi e bellissimi cristalli setacei, aghiformi, e dall'alcool ed acqua in bei cristallini, che — a piccola fiamma — fondono bene e nettamente a 214-215°.

Oltre però che limitarmi a prepararla direttamente dai germi di

(1) L. c.

patate o da solanina da me estratta da essi, ho voluto pure prepararla partendo da solanina del commercio — estratta quindi con metodi ed in condizione verosimilmente diverse — e purificando la base ottenuta nello stesso modo.

Ho così avuto che i caratteri di cristallizzazione e di fusione sono identici a quelli dei campioni precedentemente ottenuti, caratteri di cristallizzazione e fusione che presentano pure tutti i campioni di solanidina t. del commercio che ho potuto procurarmi, mentre finora il punto di fusione di essa era stato sempre diverso variando da un minimo di 180-83° a 191° (Firbas) e 207° (Wittmann).

La solanidina sodomaeum, ottenuta e purificata nello stesso modo fonde — come è noto [1] — a 197-98° e si presenta in scagliette bianche madreperlacee.

Risultati uguali ho pure avuto, per tutti i campioni in esame, all'analisi, ottenendo per questa base una composizione centesimale che corrisponde alla formula $C_{25}H_{39}NO$, formula però che per potersi dare coma definitiva richiede, oltre che la conferma dell'analisi di molti sali e derivati, anche quella degli zuccheri che si formano nella scissione idrolitica della solanina tuberosum per la quale (l. c.) era stata data la formula $C_{32}H_{51}NO_{11}$.

Da questi campioni di solanidina t. ho finora potuto ottenere il cloridrato, picrato, canfosolfonato e bromocanfosolfonato che presentano uguali caratteri di cristallizzazione e fusione in quantità però non sufficienti per poterne completare le analisi.

Un altro importante carattere chimico certamente interessante oltre che per lo studio comparativo fra le solanidine di provenienza diversa, anche per quello della loro costituzione, è quello da me trovato dell'azione che su questa base, in soluzione acetica, ha il bromo.

Mentre infatti [2] la solanidina sodomaeum non decolora l'acqua di bromo nè la soluzione cloroformica di bromo, la solanidina t. vi si combina dando un composto molto ricco di bromo ed abbastanza stabile.

La deficiente quantità di prodotto disponibile e la difficolta di poterlo avere puro mi hanno finora impedito di poter analizzare il prodotto ottenuto cosa però che spero poter far presto. Intanto questo

[1] Oddo, Gazz. l. c.
[2] Vedi Oddo l. c. p. 543.

composto fu ottenuto facilmente e con rendimento ottimo con tutti i campioni di solanidina t. studiati e sottoposti a questo trattamento.

In questo modo io credo che i dati oramai raccolti siano più che sufficienti per poter asserire che mentre v'ha una notevole differenza nella composizione e costituzione chimica fra le solanidine provvenienti da solanine estratte da solanum differenti — tuberosum e sodomaeum — questa differenza non esiste per la solanidina ottenuta dai germi delle patate come molti autori — con i loro dati — hanno sempre affermato.

PARTE SPERIMENTALE.

La preparazione e purificazione della solanidina t., dai diversi autori che la studiarono, fu fatta con metodi che differiscono fra loro essenzialmente di poco. In generale la solanina, già quasi pura viene trattata all'ebollizione con soluzione di acido solforico o cloridrico ed il sale di solanidina che così si forma, cristallizzato o no dall'alcool, viene decomposto con soluzione di potassa o di ammoniaca. Si ha così la base che viene in seguito cristallizzata dall'etere o dall'alcool [1].

Altri invece, idrolizzato il glucoside per mezzo dell'acido cloridrico, purifica il sale ottenuto sciogliendolo in alcool assoluto e lo riprecipita con etere assoluto, libera in soluzione alcoolica la base dal sale per mezzo dell'ammoniaca e la cristallizza dall'alcool e finalmente dall'etere assoluto [2].

La preparazione e purificazione della solanidina sodomaeum venne fatta la prima volta [3] decomponendo la solanina con soluzione al 2 % d'acido cloridrico sciogliendo il sale in alcool e decomponendolo con soluzione di idrato potassico: la base libera così ottenuta si estrae con etere e si cristallizza due o tre volte dall'alcool diluito. Più recentemente in seguito il prof. Oddo [4] l'ottiene in modo anche più rapido purificando ripetute volte il cloridrato che in seguito decompone con soluzione di KOH e cristallizzando la base, resa libera, da alcool diluito.

[1] **Monats. f. Ch. X, 541-560.**
[2] **Ann. d. Chemie *118*, 140.**
[3] **Vedi Oddo o Colombano (l. c.).**
[4] **Vedi Oddo (l. c.).**

I processi da me seguiti per avere la solanidina tuberosum purissima con metodi diversi l'uno dall'altro furono tre: uno pressochè analogo ai precedenti, per decomposizione cioè della solanina già purificata, il secondo, basato sulla estrazione a caldo della solanidina dai germi di patate finalmente triturati — metodo questo già da me altra volta utilmente adoperato [1] per l'estrazione della solanidina dalle bacche del sodomaeum — ed il terzo infine, sulla estrazione a freddo per mezzo di soluzioni diluite d'acido cloridrico e successiva decomposizione del liquido filtrato, per prolungata ebollizione.

Per la purificazione, come ho già accennato, fu seguito sempre lo stesso metodo (e così pure per i campioni del commercio) estraendo a caldo, cioè, la base libera con etere, e cristallizzando il prodotto così ottenuto, da alcool ed acqua fino a punto di fusione costante, il che si raggiunge quasi sempre, al massimo, dopo tre cristallizzazioni.

Preparazione e purificazione della solanidina t.

I Metodo.

Gr. 20 di solanina da me estratta, col solito metodo all'acido solforico, da germi freschi e corti di patate, cristallizzata tre volte da alcool ed acqua vennero finamente polverizzati e sciolti in 200 cc. circa di soluzione al 2 % d'acido cloridrico, furono fatti bollire a ricadere. Si ebbe così dopo circa mezz'ora di riscaldamento la formazione di un abbondante precipitato che aumentò di poco anche prolungando l'ebollizione per un'altra ora, dopo di che il precipitato formatosi fu spremuto fortemente alla pompa, quindi lavato con soluzione diluita d'acido cloridrico bollente poscia con acqua e fatto seccare.

Le acque madri, che riducono prontamente il liquido di Fehling, fatte bollire ancora per mezz'ora diedero uno scarsissimo precipitato che non aumentò nè concentrandole a piccolo volume nè alcalinizzandole.

Il prodotto così ottenuto d'aspetto bianco terroso, venne sciolto a caldo in alcool ed alla soluzione limpida filtrata fu aggiunta una soluzione di idrato sodico sino a reazione alcalina. Si ebbe tosto la formazione di un precipitato abbondante, gelatinoso che aumenta per

(1) Gazz. Chim. *38*, I. 18 (1908).

aggiunta di acqua. Lasciato per qualche ora in riposo, si raccolse quindi su filtro lavando bene con acqua distillata, dopo di che si lasciò seccare su carta bibula alla temperatura ordinaria. Si raccolsero così gr. 9,0 circa di prodotto che finamente polverizzato venne trattato a ricadere con etere. Concentrato l'etere filtrato, in cui la solanidina così ottenuta è solubilissima a differenza della solanidina s. [1], a piccolo volume, si ebbe tosto un bel deposito di lunghi cristalli aghiformi che filtrati alla pompa, lavati con poco etere, e fatti seccare a temperatura ordinaria fondono, senza ulteriore purificazione, a 210-212°.

Uguale risultato ebbi in una seconda operazione, ripetuta posteriormente, ottenendo anche questa volta un prodotto bianchissimo in lunghi e morbidi cristalli aghiformi.

Il prodotto così ottenuto fu allora cristallizzato da alcool e poca acqua: si ebbe tosto in bei cristallini che fondono nettamente a piccola fiamma, a 214-215°. Ricristallizzato una seconda volta nelle stesse condizioni questo punto di fusione si mantenne inalterato.

II Metodo.

Kgr. 10 di germi di patate, corti e freschi, vennero minutamente pestati in un mortaio e fatti bollire per circa tre ore con soluzione al 10 °/₀ di acido cloridrico. Si formò così un magma bruno, pesante che venne spremuto fortemente dalle acque acide cui era imbevuto, quindi trattato in apparecchio a spostamento con alcool per circa due ore. Il liquido alcoolico ottenuto filtrato su carta venne concentrato a circa metà volume, quindi trattato con soluzione di idrato sodico. Si ebbe così la formazione di un precipitato gelatinoso di color bruno che riscaldato leggermente a b. m. si raccoglie in grumi alla superficie rendendosi così più facile e spedita la filtrazione. Lavato a più riprese con acqua, e lasciato seccare su carta bibula si hanno circa 8 gr. di sostanza con un rendimento di circa il 0,8 °/₀₀.

Questo prodotto, secco, polverizzato finamente viene estratto con etere in cui è abbastanza solubile e concentrato l'etere a piccolo volume si ha un deposito cristallino che fonde a 190-205°.

Ripetuto il trattamento con etere e quindi cristallizzato due volte

[1] Vedi Note citate.

da alcool e poca acqua si ha in bei cristallini leggeri che fondono bene e nettamente a 214-215° come la solanidina ottenuta per scissione idrolitica della solanina già pura.

III METODO.

Il terzo metodo usato per ottenere la solanidina t. fu il seguente. Si prese una certa quantità di germi di patate e in un mortaio di marmo, come al solito, si triturò finamente, e si mise a macerare in una soluzione al 10 % circa di acido cloridrico.

Dopo 12 ore circa la massa poltigliosa così formatasi venne filtrata su filtro di lana, lavata bene, con soluzione diluita di acido cloridrico e con acqua e la soluzione rifiltrata su carta fatta bollire per circa tre ore a ricadere.

Si ebbe così la formazione di un forte precipitato bruno verdastro in un liquido che riduceva il reattivo di Fehling. Questo precipitato venne raccolto su filtro, lavato con soluzione di acido cloridrico ed acqua e fatto seccare su mattoni assorbenti. Il prodotto secco finamente polverizzato fu estratto con alcool a ricadere fino ad esaurimento e l'alcool filtrato concentrato a circa metà volume fu quindi trattato con soluzione di idrato sodico. Si ebbe così tosto la formazione di un precipitato bruno gelatinoso che fu raccolto, lavato bene con acqua e fatto seccare alla temperatura ordinaria. Polverizzato venne in seguito estratto con etere e dall'etere filtrato e concentrato si ebbe un bel deposito, solo leggermente bruno, di cristalli aghiformi che fondono a 200-205° e che ricristallizzati due o tre volte da alcool ed acqua presentano tutti i caratteri del prodotto ottenuto con i due metodi precedenti.

La solanidina ottenuta con questi tre metodi differenti, ma purificata sempre nello stesso modo, fu seccata prima alla temperatura ordinaria e quindi a 105° fino a peso costante. La perdita in peso a 105° è quasi nulla.

I risultati analitici essendo uguali per i diversi campioni così preparati si riportano in un'unica tabella senza alcuna distinzione:

I. Sostanza gr. 0,1455 : CO_2 gr. 0,4326 ; H_2O gr. 0,1504.
II. » gr. 0,1073 : CO_2 gr. 0,3218 ; H_2O gr. 0,1102.
III. » gr. 0,1235 : CO_2 gr. 0,3698 ; H_2O gr. 0,1290.
IV. » gr. 0,1981 : CO_2 gr. 0,5933 ; H_2O gr. 0,1982.
V. » gr. 0,1490 ; CO_2 gr. 0.4458 ; H_2O gr. 0,1554.
VI. » gr. 0,3700 ; N cc. 11,7 a 19° e 768 mm.
VII. » gr. 0,3799 : N. cc. 11,25 a 18°,5 e 767 mm.
VIII. » gr. 0,3870 : N cc. 11,9 a 19° e 766 mm.

Trovato %

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C	81,08	81,73	81,61	81,67	81.54	—	—	—
H	11,48	11,40	11,60	11,11	11,58	—	—	—
N	—	—	—	—	—	3,67	3.44	3,56

Composizione media.

C	81,52
H	11,43
N	3,55
O	3.50
	100,00

per la quale si calcola la formula $C_{24}H_{39}NO$ che richiede % :

C	81,30
H	10,56
N	3,98
O	4,33
	99,98

Il peso molecolare, determinato in soluzione di cloroformio col metodo ebullioscopico, conferma abbastanza questa formula che tuttavia, come ho già detto, non può prendersi come decisiva prima che sia completato lo studio dello zucchero o degli zuccheri che con questa base si formano nella scissione idrolitica della solanina.

Conc.	Inn. term.	Peso mol.
0,7457	0,072	378
1,4725	0,127	423,1

Per $C_{25}H_{39}NO$ si calcola M = 369.

La solanidina t., ottenuta e purificata nelle condizioni descritte, si presenta, come ho già detto [1] in bei cristallini lucenti, se rieristallizzata da alcool ed acqua, ed in lunghi cristalli aghiformi setacei se dall'etere, e fonde — riscaldata a piccola fiamma — a 214-215°. E' solubilissima in etere e facilmente in alcool dal quale, per aggiunta d'acqua, precipita in grossi grumi pesanti, gelatinosi.

Rispetto ai reattivi coloranti il comportamento è pressochè identico a quello della solanina s.

Preparazione e purificazione della solanidina dalla solanina t. del commercio.

Si partì da tre campioni di solanina fornita da tre case differenti (Kahlbaum, Merck, Schuchardt) ed ottenuta da germi di patate.

I caratteri fisici di questi tre campioni di solanina, dopo purificati nel modo descritto [2] variano di poco. Vennero perciò separatamente decomposti con soluzione d'acido cloridrico diluito e purificati nel modo più sopra descritto per la solanidina da me direttamente estratta.

Si ebbe così che dopo la terza cristallizzazione dell'alcool, i tre campioni, fondono bene e nettamente a 214°-215° ed all'analisi presentano risultati analoghi a quelli già descritti.

I. Sostanza gr. 0,1862 : CO_2 gr. 0,5572 ; H_2O gr. 0,1843
II. » » 0,1543 : » » 0,4622 ; » » 0;1545
III. » » 0,2235 : » » 0,6686 ; » » 0,2235
IV. » » 0,4982 : » N cc 15,5 a 14°,5 e 761 mm
V. » » 0,3700 : » N cc 11,4 a 19° e 768 mm
VI. » » 0,3156 : » N cc 10,0 a 18° e 767 mm.

Trovato %

	I	II	III	IV	V	VI
C	81,57	81,65	81,56	—	—	—
H	10,98	11,12	11,10	—	—	—
N	—	—	—	3,66	3,58	3,67

[1] Vedi anche Nota prec. a pag. 18.
[2] Gazz. Chim. e Lincei, l. c.

Composizione media

C	81,59
H	11,06
N	3,63
O	3,72
	100,00

per la quale si calcola, come nel caso precedente, la formula $C_{25}H_{39}NO$.

Anche questa solanidina rispetto ai solventi ed ai reattivi coloranti si comporta come quella da me direttamente preparata dai germi delle patate.

Purificazione della solanidina t. del commercio.

A maggior controllo di questi dati ho voluto pure esaminare campioni di solanidina t. del commercio per vedere se dopo purificati nelle stesse condizioni dei campioni descritti, variavano oppure no, nelle proprietà e nella composizione centesimale.

Anche in questo caso mi servii di tre campioni acquistati presso tre case diverse (Kahlbaum, Merck e Schuchardt) dalle quali si ebbero però dei campioni molto diversi per grado di purezza e per i quali fu necessario ripetere diverse volte il trattamento con l'etere e la cristallizzazione dall'alcool ed acqua prima di averli puri. Per un campione, anzi di essi — che prima di sottoporlo all'esame si presentava di colore leggermente gialliccio, costituito da ammassi fioccosi e leggeri di minuti cristallini e che fondeva a 145°-147° — fu necessario, per raggiungere i caratteri fisici descritti per la solanidina t. purissima farlo bollire per due ore circa con soluzione diluita di acido cloridrido e cristallizzare in seguito il cloridrato, così ottenuto per due o tre volte.

Solo così riuscii ad ottenere un prodotto in bei minuti cristallini che fondeva a 214°-215° e che all'analisi presentava gli stessi rapporti centesimali della solanidina t. purissima. E cioè:

— gr. 0,2288 di sostanza, seccata a 105°, diedero gr. 0,6850 di anidride carbonica e gr. 0,2340 di acqua.

— gr. 0,4890 di sostanza, seccata a 105°, diedero cc. 15,5 di azoto a 14° e 761 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{25}H_{39}NO$: C 81.30 ; H 10,56 ; N 3,79
Trovato $^0/_0$: C 81,64 ; H 11,36 ; N 3,73

Per gli altri due campioni la purificazione fu molto più rapida e bastò il trattamento solito per averli pronti per l'analisi:

I. Sostanza gr. 0,1852 : CO_2 gr. 0,5537 ; H_2O gr. 0,1935
II. » » 0,2641 : » » 0,7920 ; » » 0,2638
III. » » 0,3780 : N cc 11,5 a 19° e 768 mm.
IV. » » 0,4610 : N cc 15,0 a 19° e 768 mm.

Trovato $^0/_0$

	I	II	III	IV	media
C	81,53	81,78	—	—	81,65
H	11,60	11,09	—	—	11,34
N	—	—	3,53	3,78	3,65

Per il confronto, analogamante a quanto si fece per la solanina t. [1], assieme alla media dei dati analitici ed alla formula grezza proposta per le tre solanidine t. da me descritte nella presente Nota, riporto nella tabella che segue, quelli più recentemente ottenuti e proposte tanto per la solanina *tuberosum* che quella del *sodomaeum*.

[1] Loc. cit.

Solanidina tuberosum.

	Gmelin		Hilger e Martin p. f. 208°	Hilger e Merkens	Zwenger e Kind p. f. 200°	Firbas p. f. 191°		Wittmann p. f. 207°	Colombano p. f. 214-215°		
									ottenuta con metodi diversi dai germi di patate	da solanina del commercio	campioni del commercio
	Disseccata su H_2SO_4	Disseccata a 100°				Disseccata a 100°		Disseccata a 105°	Disseccata a 105°		
C	82,00	84,53	79,06	79,82	80,83	81,36	81,55	81,43	81,52	81,59	81,65
H	10,71	10,82	10,56	10,34	11,06	10,72	10,66	10,72	11,43	11,06	11,34
N	—	—	3,7	2,44	3,78	2,58	2,24	2,52	3,55	3,63	3,65
formula				$C_{39}H_{61}NO_2$	$C_{25}H_{41}NO$	$C_{40}H_{61}NO_2$	$C_{41}H_{61}NO_2$	$C_{40}H_{61}NO_2$	$C_{25}H_{39}NO$		
						ottenuta dalla *solanina*	ottenuta dalla *solaneina*				

Solanidina sodomaeum.

	ODDO	
	A Disseccata a 105°	B Disseccata solo a vuoto su KOH
C	77,81	74,63
H	10,96	10,47
N	4,96	4,80
formula	$C_{18}H_{31}NO$	$_3C_{18}H_{31}NO._2H_2O$

Sali di solanidina t.

Come è noto [1] la solanidina t. forma con gli acidi sali neutri ed acidi che in generale cristallizzano bene.

Di sali neutri, oltre il cloridrato ed il picrato, per altre ricerche che mi proponevo, ho avuto occasione di preparare il canfosolfonato ed il bromo-canfosolfonato che si ottengono facilmente.

Canfosolfonato: Gr. 0,30 di solanidina pura vennero trattati, a caldo, con 15 cc. d'alcool ed alla soluzione tiepida non ancora completa furono aggiunti gr. 0,40 di acido canfosolfonico [2] (per una molecola di base circa due di acido) sciolto in una minima quantità di acqua. Si ebbe cosi tosto una soluzione completa che fu lasciata a sè.

All'indomani nella bevutina in cui s'era fatta la reazione, si notò la formazione di bei ciuffi di cristalli aghiformi che aumentarono ancora col riposo di un giorno. Raccolto, lavato con acqua ed alcool il prodotto fonde fra 170°-180° in un liquido limpido gommoso. È solubilissimo in alcool, insolubile in acqua ed etere. Si scioglie poco in benzina e dal miscuglio di benzina ed alcool si ha in bei ciuffetti cristallini che fondono fra 170°-180° senza decomposizione.

[1] Ann. der Chemie und Pharm. t. CXVIII. p. 129.

[2] Vedi per la preparazione: Reychler, Bull. Soc. chim. Paris [3] *19*, 120 (1898).

Bromocanfosolfonato [1] — Gr. 0,30 di solanidina furono sciolti in 20 cc. circa d'alcool ed alla soluzione calda ottenuta, furono aggiunti cc. 10 di una soluzione al 10 % di acido bromocanfosolfonico [2]. La soluzione, che non potè farsi sciogliendo la base nell'acido perchè non vi si scioglie a freddo e neppure riscaldando debolmente, si mantenne limpida. All'indomani si notò la formazione di piccoli ciuffi cristallini che aumentarono mano mano di numero e di grossezza. Raccolti, lavati con alcool ed acqua il prodotto fonde fra 160-180° in un liquido limpido d'aspetto gommosso.

È facilmente solubile in alcool e ricristallizzato per lenta concentrazione del solvente si ha in cristalli arborescenti sulle pareti del becher.

Di questi sali ne ho in corso la ripreparazione per le analisi da completare.

Azione del bromo sulla solanidina t.

Nella speranza di poter avere un derivato della solanidina, di pronta e sicura purificazione, che servendo a stabilire per altra via, diversa da quella finora seguita, la formola grezza di questo alcaloide, potesse riuscire utile anche quale indice d'orientamento per ulteriori indagini sulla sua costituzione, ho voluto provare l'azione del bromo.

Il comportamento del bromo sulla solanidina t. (e così pure sulla solanina) non era mai stato tentato. Solo il Wormley ed in seguito il Selmi nei suoi « Studi di chimica tossicologica » [3] fra gli altri reat-

[1] Questo saie si forma facilmente e bene anche con la solanina t. Basta sciogliere gr. 0,30 di solanina purissima in 10 cc. di acido ed agitare. Si ha in questo caso una soluzione limpida che, nelle proporzioni dette, dopo pochi minuti, comincia a cristallizzare in piccoli aghi setacei che talvolta si dispongono a ciuffettini.

La cristallizzazione prosegue rapidamente, formandosi in un momento tntta nna massa spessa che raccolta alla pompa e fatta seccare su H_2SO_4, nel vuoto, pesa gr. 0,45 e fonde a 182-85° con decomposizione. È facilmente solubile in acqua ed in alcool dal quale cristallizza in bei cristalli, aghiformi lucenti.

Una piccola frazione sciolta, a freddo, in acqua e trattata leggermente a caldo con soluzioue di idrato sodico dà un precipitato che presenta tutti i caratteri della solanina di partenza.

[2] Vedi Kippinq e Pope, Journ. Chem. Soc. 73, 893 e seguenti.

[3] Gazz. Chim. IV p. 1 (1874)

tivi precipitanti degli alcaloidi adopera anche il bromo in soluzione d'acido bromidrico, ottenendo un *precipitato che, osservato al microscopio si mostra formato da cristalli aciculari uniti in fascetti* (Selmi). Recentemente poi il prof. Oddo ha avuto occasione di saggiare la solanidina sodomaeum con l'acqua di bromo, ma trova che « polveriz-« zata e messa in sospensione nell'acqua non scolora l'acqua di « bromo anche agitando a lungo, ovvero aggiungendo un po' d'a-« cido solforico ; e lo stesso avviene se alla soluzione cloroformica « della base si aggiunge quella pure cloroformica del bromo » (1).

Con la solanidina t., mettendomi nelle condizioni che descrivo, ho avuto il seguente risultato:

Gr. 2,5 di base pura furono sciolti in gr. 25 di acido acetico glaciale ed alla soluzione limpida, raffreddata, a mezzo di buretta graduata venne aggiunta a goccia a goccia, una soluzione di bromo, in acido acetico, al 10 $^{0}/_{0}$.

Si ha così che a mano o mano che la soluzione di bromo viene aggiunta, tosto si decolora mentre si ha la formazione di un precipitato bianco che subito si scioglie. Dopo l'aggiunta di circa 12 cc., questo precipitato stenta a sciogliersi resinificandosi in parte, in una pasta molle, giallo rossiccia e cessa di formarsi dopo l'aggiunta di 28 cc. di soluzione. Il liquido rosso giallastro si agita, cercando di sciogliere per quanto è possibile la parte resinosa e si lascia in riposo nel becker aperto perchè si elimini il bromo in eccesso.

Dopo 12 ore di riposo il liquido limpido fu versato in un mezzo litro d'acqua fredda: si ebbe la formazione di un precipitato giallo pallido che fu raccolto alla pompa, lavato ripetutamente con acqua distillata ed asciugato fra carta bibula, fu messo nel vuoto su H_2SO_4 e KOH.

Lo stesso trattamento fu seguito per la frazione resinosa rimasta aderente alle pareti del bicchiere e che forma la parte principale del prodotto della reazione: triturata in mortaio fu lavata bene con acqua distillata, filtrata rapidamente alla pompa e quindi messa nel vuoto: all'indomani si presenta così in una bella polvere giallo-citrino che si conserva bene se si ha cura di tenerla nel vuoto ed al buio, specialmente fino a che sia del tutto secca. All'aria umida invece, questa frazione si altera molto presto spandendo fumi e trasformandosi in una massa resinosa bruna.

(1) l. c. pag. 543.

Ambedue le frazioni così ottenute, molto ricche in bromo, fondono a 103-108° con decomposizione cominciando ad imbrunire leggermente verso i 95°, sono facilmente solubili, a leggero calore, tanto in alcool etilico che metilico e riprecipitano col raffreddamento, ma nè da questi solventi nè da cloroformio, benzolo, acido acetico, ecc. sono riuscito ad avere un prodotto cristallizzato.

Questo risultato non si ottiene neppure trattando la sostanza all'ebollizione con etere e ridisciogliendo il prodotto in esso insolubile in poco alcool. Lo stesso avviene per lento raffreddamento per aggiunta di acqua e per spontanea evaporazione: si ha sempre una sostanza disposta a strati amorfi sulle pareti del recipiente.

Il rendimento totale è ottimo.

Non avendo a disposizione altra solanidina pura non ho potuto finora ripetere la preparazione di questo derivato bromurato, tanto nelle stesse, che in condizioni diverse, in modo di poterlo almeno analizzare anche così come subito si ottiene senza ulteriore purificazione: ho però in corso la purificazione di nuovo prodotto di partenza e spero di poter dare presto dei risultati più completi dai quali si possano ricavare delle conclusioni possibilmente anche in rapporto alla sua struttura.

Comportamento analogo rispetto al bromo ho potuto osservare anche per la solanina t. con la quale si ottiene un prodotto che facilmente si decompone e che seccato nel vuoto, senza sottoporlo ad alcun processo di purificazione fonde fra 80-90° con decomposizione.

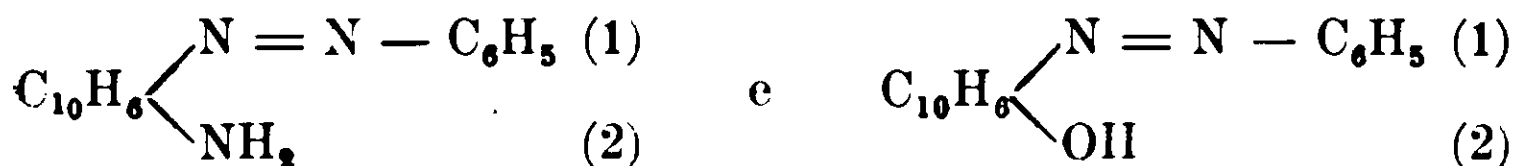
Sarebbe interessante, intanto, vedere se l'introduzione del bromo nella molecola di questi alcaloidi determina qualche notevole modificazione nelle proprietà fisiologiche di essi, come si conosce per qualche altro, e se e quale importanza farmacologica i nuovi prodotti possono avere.

Cagliari, Laboratorio Farmaceutico dell' Università, maggio 1912.

Eterificazione di o-ossiazocomposti.
Nota I di G. CHARRIER e G. FERRERI.

(Giunta il 9 giugno 1912)

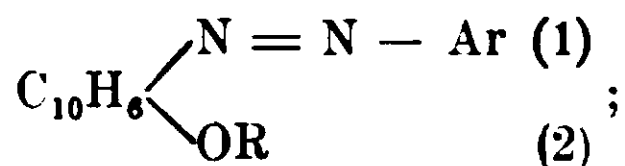
In comunicazioni precedenti [1] abbiamo fatto noto come o-amido- e o-ossi-azocomposti, ad esempio il derivato della fenilazonaftalina, abbiano tendenza a reagire colle formole di veri azocomposti:

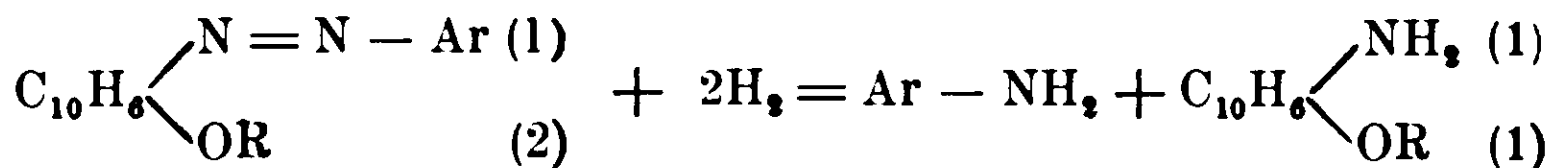
$$C_{10}H_6\begin{cases} N = N - C_6H_5 & (1) \\ NH_2 & (2) \end{cases} \quad e \quad C_{10}H_6\begin{cases} N = N - C_6H_5 & (1) \\ OH & (2) \end{cases}$$

e non con quelle tautomere

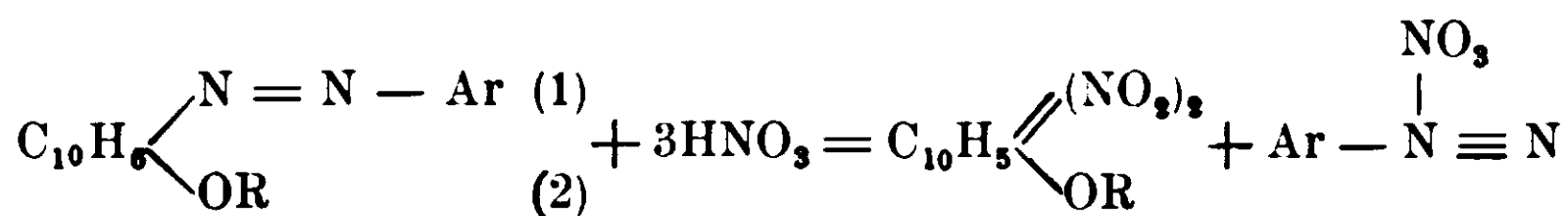
$$C_{10}H_6\begin{cases} N - NH - C_6H_5 & (1) \\ NH & (2) \end{cases} \quad e \quad C_{10}H_6\begin{cases} N - NH - C_6H_5 & (1) \\ O & (2) \end{cases}$$

contenenti il nucleo chinonico invece del nucleo aromatico.

Proseguendo lo studio degli o-ossiazocomposti abbiamo trovato, che coi solfati alchilici essi si comportano da veri azocomposti, poichè siamo riusciti a preparare con questa reazione una serie di eteri metilici ed etilici, ai quali va attribuita la formola generale

$$C_{10}H_6\begin{cases} N = N - Ar & (1) \\ OR & (2) \end{cases};$$

infatti coll'idrogeno nascente si scindono secondo l'equazione:

$$C_{10}H_6\begin{cases} N = N - Ar & (1) \\ OR & (2) \end{cases} + 2H_2 = Ar - NH_2 + C_{10}H_6\begin{cases} NH_2 & (1) \\ OR & (1) \end{cases}$$

e coll'acido nitrico dànno l'etere di un dinitronaftol e il nitrato di diazonio secondo lo schema seguente:

$$C_{10}H_6\begin{cases} N = N - Ar & (1) \\ OR & (2) \end{cases} + 3HNO_3 = C_{10}H_5\begin{cases} (NO_2)_2 \\ OR \end{cases} + Ar - \underset{}{\overset{NO_3}{\overset{|}{N}}} \equiv N$$

Gli eteri che descriviamo in questa prima Nota, derivanti tutti dagli o-ossiazocomposti, che si ottengono per azione dei sali di diazonio sul β-naftol in soluzione alcalina sono corpi ben cristallizzati, in generale fusibili nettamente senza decomposizione a temperatura

[1] G. Charrier, Azione del calore sugli o-amidoazocomposti G. *40*, II, 132 (1910) e G. Charrier e G. Ferreri, Sull'azione del pentaclorruro di fosforo sugli ossiazocomposti G. *41*, II, 717 (1911).

più bassa degli ossiazocomposti da cui derivano, e più solubili di essi nei comuni solventi organici. Mentre vengono facilmente saponificati dagli acidi minerali diluiti, sono stabilissimi cogli alcali, il che può prevedersi dal fatto che si ottengono in presenza di soluzione di idrato sodico al 30 %.

Gli eteri degli arilazoβnaftoli, da noi preparati, hanno proprietà basiche molto spiccate, poichè si sciolgono facilmente negli acidi minerali anche diluiti con formazione di sali e possono inoltre formare sali doppi, poco stabili, col cloruro mercurico, col cloruro platinico, col cloruro stannico, ecc., che per ora non abbiamo analizzato. I cloridrati, che descriviamo, ottenuti in soluzione acquosa o in soluzione eterea con un piccolo eccesso di acido cloridrico, contengono una sola molecola di questo; facendo agire un eccesso di acido cloridrico sciolto in etere assoluto sulla soluzione eterea dei nostri eteri si possono ottenere cloridrati contenenti una quantità maggiore di una molecola di acido cloridrico: di essi ci occuperemo in una prossima Nota.

I cloridrati degli eteri degli arilazoβnaftoli sono poco stabili: idrolizzati facilmente dall'acqua, vengono pure alterati dall'aria umida, perdendo essi facilmente acido cloridrico. Si sciolgono invece inalterati in acido clorierico diluito.

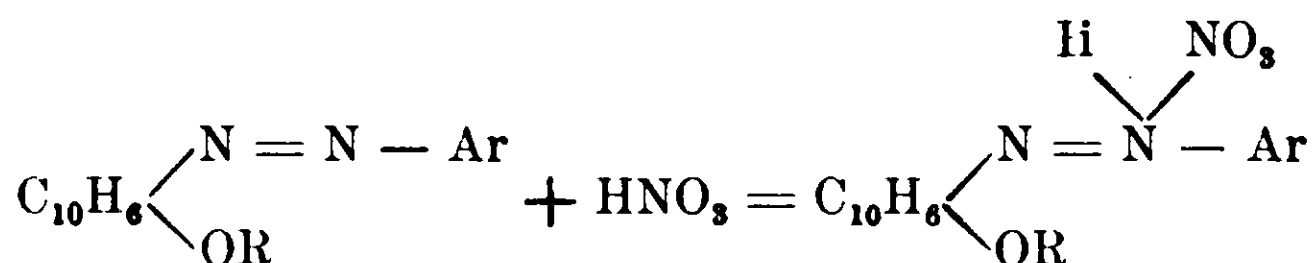
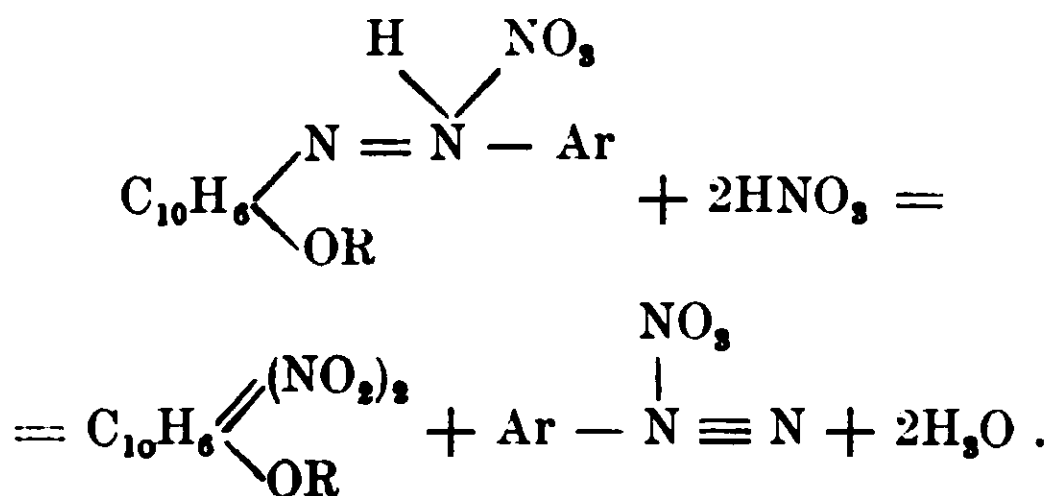
In generale nei sali degli eteri degli arilazoβnaftoli si potrebbe ammettere la presenza di un atomo di azoto pentavalente, considerandoli come sali di ammonio sostituiti: attribuendo per esempio, ai nitrati la struttura

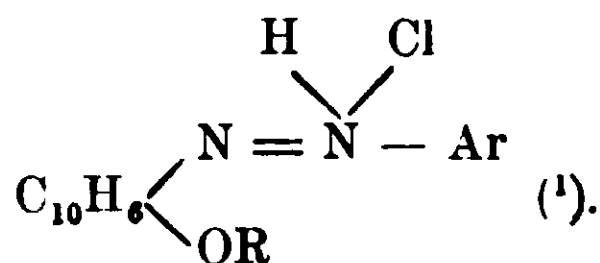
$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N = \overset{H\ \ NO_3}{\overset{\diagdown\diagup}{N}} - Ar \\ OR \end{matrix}\right.$$

, si spiega in modo soddisfacente l'azione dell'acido nitrico sugli eteri degli arilazoβnaftoli, che in questo caso avverrebbe secondo gli schemi seguenti:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N = N - Ar \\ OR \end{matrix}\right. + HNO_3 = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N = \overset{H\ \ NO_3}{\overset{\diagdown\diagup}{N}} - Ar \\ OR \end{matrix}\right.$$

$$C_{10}H_6\langle\begin{matrix} N = \overset{\overset{H\ \ NO_3}{\diagdown\diagup}}{N} - Ar \\ OR \end{matrix} + 2HNO_3 =$$

$$= C_{10}H_6\langle\begin{matrix} (NO_2)_2 \\ OR \end{matrix} + Ar - \overset{\overset{NO_3}{|}}{N} \equiv N + 2H_2O .$$

Fondandoci su queste considerazioni ai cloridrati spetterebbe la formola generale :

$$C_{10}H_6\langle\begin{matrix} N = \overset{\overset{H\ \ Cl}{\diagdown\diagup}}{N} - Ar \\ OR \end{matrix} \quad (^1).$$

Di eteri di arilazoβnaftoli non ne venne finora preparato alcuno allo stato di purezza : Weinberg [2] aveva ottenuto una sostanza oleosa, per azione del bromuro di etile sul fenilazoβnaftol in presenza della quantità teorica di idrato potassico sciolta in alcool, sostanza che si comportava come etere etilico di questo ossiazocomposto in alcune reazioni.

Alcuni eteri etilici di arilazoeugenoli furono preparati da Oddo e Puxeddu [3], da Colombano [4] e da Auvers [5]. Il solfato di metile venne fatto agire su alcuni arilazoeugenoli da Colombano [6].

Etere metilico del fenilazoβnaftol $C_{10}H_6\langle\begin{matrix} N = N - C_6H_5 & (1) \\ OCH_3 & (2) \end{matrix}$

Trattando del fenilazoβnaftol con circa quindici volte il suo peso di solfato di metile e con cinquanta volte il suo peso di soluzione di idrato sodico al 30 %, e agitando fortemente in imbuto a robinetto, avviene un'energica reazione con svolgimento di vapori di al-

(1) Per i cloridrati degli ossiazocomposti furono proposte diverse formole, le quali però geeralmente contengono un nucleo chinonico : Farmer ed Hantzsch, B. *42*, 3091 (1899). — Tuck, Journ. Chem. Soc. », *91*, 449, (1907). Baker, Journ. Chem. Soc., *91*, 1490 (1907). — Fox ed Hewitt, Journ. Chem. Soc., *93*, 333 (1908). — Hantzsch, B. *42*, 2129 (1909).

(2) B, *20*, 3177 (1887).

(3) G. *35*, I, 65, (1905); G. *36*, II, 31, 33, 38, 40, (1906).

(4) G. *37*, II, 471 (1907).

(6) B. *41*, 413, 414 (1908).

(5) 37, II, 471 (1907)

cool metilico e si separa tosto un olio bruno, che ben presto solidifica in una massa nera, cristallina, che ben lavata e cristallizzata dall'alcool, si ha, dopo una seconda cristallizzazione, in forma di grandi tavole, di color rosso granato, fusibili a 62°, e costituenti l'etere metilico del fenilazoβnaftol allo stato di purezza.

I. Gr. 0,4092 di sostanza fornirono gr. 1,1680 di anidride carbonica e gr. 0,1974 di acqua.

II. Gr. 0,1128 di sostanza diedero cc. 10,5 di azoto ($H_0 = 742,918$ $t = 16°$), ossia gr. 0,012041.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O$
	I	II	
Carbonio	77,84	—	77,86
Idrogeno	5,36	—	5,34
Azoto	—	10,67	10,68

E' molto solubile in tutti i solventi, anche nell'etere di petrolio e nella ligroina. Nell'alcool etilico si scioglie molto a caldo e relativamente poco a freddo, perciò esso è il miglior solvente per la cristallizzazione. E' solubile negli acidi minerali diluiti con intensa colorazione rossa e con formazione dei sali corrispondenti. Si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione rosso rubino.

L'etere metilico del fenilazoβnaftol, scaldato all'ebollizione con acido cloridrico diluito, si scinde a poco a poco in alcool metilico (constatato nel liquido della reazione sottoposto a distillazione) e in fenilazoβnaftol, che si ottiene cristallizzato dall'alcool fondente a 132-133°.

I. Gr. 0,2086 di sostanza fornirono gr. 0,5894 di anidride carbonica e gr. 0,0964 di acqua.

II. Gr. 0,1200 di sostanza diedero cc. 11,5 di azoto ($H_0 = 742,038$ $t = 17°$), ossia gr. 0,013117.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O$
	I	II	
Carbonio	77,05	—	77,41
Idrogeno	5,13	—	4,83
Azoto	—	10,93	11,29

Il cloridrato dell'etere metilico $C_{17}H_{14}N_2O$. HCl si può ottenere facilmente sciogliendo l'etere in etere etilico anidro e aggiungendovi

una soluzione di acido cloridrico in etere in quantità poco superiore alla teorica: si separa tosto una massa cristallina rossa, che, seccata, prende riflessi verdi metallici.

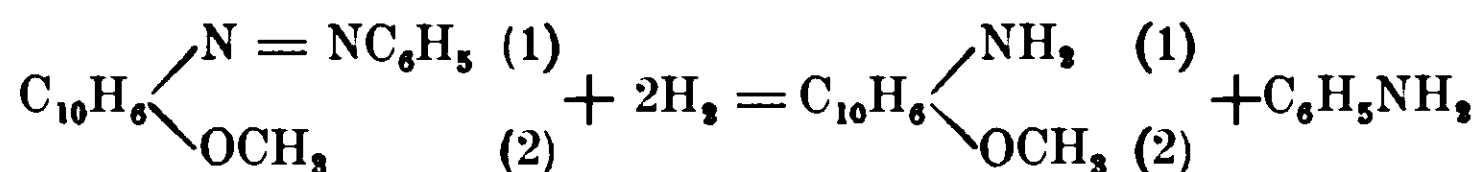
Gr. 0,3782 di sostanza fornirono gr. 0,1819 di cloruro di argento, ossia gr. 0,044974 di cloro.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_2OCl$: cloro 12,22; trovato: cloro 11,89.

Il cloridrato dell'etere metilico del fenilazoβ-naftol si scioglie con colorazione rossa nell'acido cloridrico diluito: con acqua fredda viene facilmente idrolizzato. Scaldato con acqua all'ebollizione si scinde in fenilazoβnaftol (p. f. 132-133°), alcool metilico e acido cloridrico.

Per azione dell'idrogeno nascente, sviluppato da polvere di zinco e acido acetico, il fenilazoβnaftolmetiletere viene facilmente scisso in etere metilico dell'1-amido-2-naftol e in anilina secondo l'equazione:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N = NC_6H_5 \ (1) \\ OCH_3 \quad (2) \end{matrix}\right. + 2H_2 = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} NH_2 \ (1) \\ OCH_3 \ (2) \end{matrix}\right. + C_6H_5NH_2$$

Infatti dal liquido della reazione soprasaturato con soluzione di potassa e sottoposto a distillazione in corrente di vapor d'acqua, passa prima l'anilina che si può facilmente dimostrare colla nota reazione di Perkin, che non è data dagli eteri dell'1-amido-2-naftol. In seguito l'acqua che passa alla distillazione, portante gocce oleose, lascia separare per completo raffreddamento e rimanendo in riposo un composto cristallizzato in lunghi aghi bianchi, setacei, fusibili a 53°, che all'aria e alla luce rapidamente si colorano in roseo e che costituiscono l'etere metilico dell'1-amido-2-naftol $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ OCH_3 \end{matrix}\right.$

I. Gr. 0,1200 di sostanza fornirono gr. 0,3350 di anidride carbonica gr. 0,0730 di acqua.

II. Gr. 0,1607 di sostanza diedero cc. 11,5 di azoto (H_0 = 732,629 t = 20°), ossia gr. 0,012783.

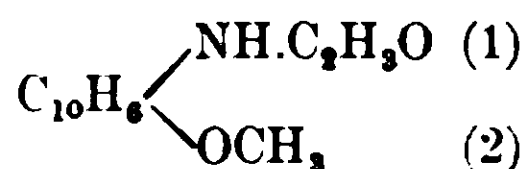
Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{11}H_{11}NO$
	I	II	
Carbonio	76,13	—	76,30
Idrogeno	6.75	—	6,35
Azoto	—	7,95	8,09

Solubilissimo in tutti i solventi organici, cristallizza bene dall'acqua, dove è poco solubile a caldo, pochissimo a freddo.

La soluzione acquosa dell'etere metilico dell'1-amido-2-naftol dà luogo a due reazioni, che sono caratteristiche degli eteri dell'1-amido-2-naftol, e che non sono date, nè dall'anilina e omologhi, nè dalle due naftilamine: col cloruro ferrico in soluzione normale si colora in azzurro, simile al bleu di Prussia ([1]), e col bicromato potassico in soluzione neutra dà istantaneamente un precipitato giallo arancio, in fiocchi, costituito probabilmente dal cromato della base, pochissimo solubile in acqua. Entrambe queste reazioni sono sensibilissime e ci tornarono molto utili in questo lavoro ([2]).

Riscaldato all'ebollizione in soluzione acetica con anidride acetica e acetato sodico per pochi minuti, l'etere metilico dell'1-amido-2-naftol si trasforma in monoacetilderivato:

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH.C_2H_3O & (1)\\ OCH_3 & (2)\end{cases}$$

che cristallizzato dall'acqua per aggiunta di poco alcool, si ottiene in prismetti bianchi, fusibili a 178°.

I. Gr. 0,2038 di sostanza diedero gr. 0,5432 di anidride carbonica e gr. 0,1112 di acqua.

II. Gr. 0,1038 di sostanza diedero cc. 6 di azoto ($H_0 = 736,117$ $t = 18°$), ossia gr. 0,006763.

Cioè su cento parti:

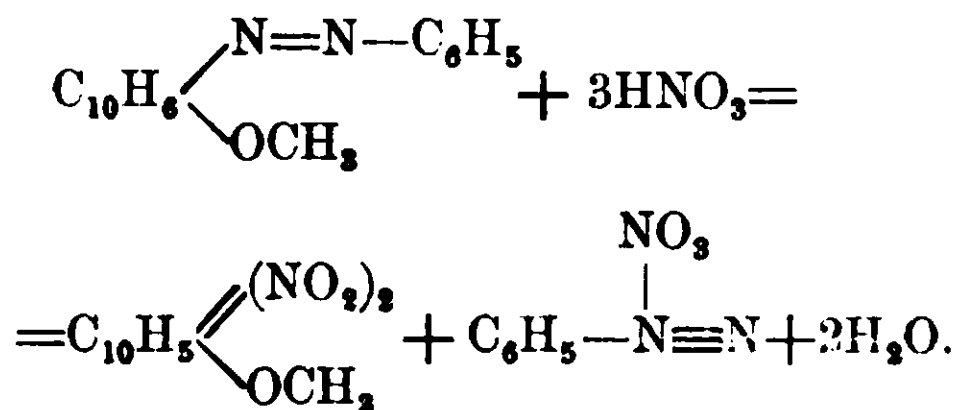
	trovato		calcolato per $C_{13}H_{13}NO_2$
	I	II	
Carbonio	72,69	—	72,55
Idrogeno	6,06	—	6,04
Azoto	—	6,51	6,51

Per azione dell'acido nitrico di densità 1,40 (65 % circa) sull'etere metilico del fenilazoβnaftol avviene la seguente reazione:

([1]) Questa reazione fu già osservata da Rohde (Z. El., 7, 340) per l'etere etilico dell'1-amido-2-naftol.

([2]) L'α-naftilamina, in soluzione sufficientemente concentrata, dà una colorazione azzurro-violetta con cloruro ferrico (Schiff. A. *101*, 92 [1857], ma questa reazione è estremamente meno sensibile di quella data dalle soluzioni anche diluitissime degli eteri dell'1-amido-2-naftol, e la colorazione è nettamente diversa.

$$C_{10}H_6\begin{cases}N=N-C_6H_5\\OCH_3\end{cases}+3HNO_3=$$

$$=C_{10}H_5\begin{cases}(NO_2)_2\\OCH_3\end{cases}+C_6H_5-\overset{NO_3}{\overset{|}{N}}\equiv N+2H_2O.$$

Ecco in che modo abbiamo operato: gr. 2.62 di etere metilico ($^1/_{100}$ di grammomolecola) si trattano in pallone raffreddando bene con 100 gr. di acido nitrico (1,40); si ottiene una soluzione rossa, che viene, lentamente e agitando bene, scaldata su bagnomaria: appena il liquido è decolorato e incomincia a svilupparsi azoto, si raffredda energicamente raffreddando in ghiaccio e gettando nel pallone ghiaccio pesto: si può ottenere in tal modo un rapidissimo ed energico raffreddamento, che impedisce ogni ulteriore decomposizione del nitrato di fenildiazonio formatosi.

Il liquido della reazione viene diluito a questo punto con acqua fredda, e si ottiene così un precipitato costituito dall'etere greggio dell'1-6-dinitro-2-naftol, che si separa per filtrazione dalla soluzione di nitrato di fenildiazonio, che viene fatta gocciolare in una soluzione fortemente alcalina di βnaftol col raffreddamento solito in simili casi.

Si ottiene un precipitato giallorosso di fenilazoβnaftol, fusibile dopo cristallizzazione dall'alcool a 132-133°.

Gr. 0,1458 di sostanza fornirono gr. 0,4146 di anidride carbonica e gr. 0,0678 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O$
Carbonio	77,55	77,41
Idrogeno	5,16	4,83

L'1-6-dinitro-2-naftol-metiletere greggio viene cristallizzato ripetutamente dall'alcool, e si ha infine in forma di aghi finissimi, di color giallo pallido, fusibili a 157-158°.

I. Gr. 0,4161 di sostanza diedero gr. 0,8050 di anidride carbonica e gr. 0,1238 di acqua.

II. Gr. 0,1951 di sostanza fornirono cc. 19,2 di azoto (H_0=734,340 t=14°), ossia gr. 0,021902.

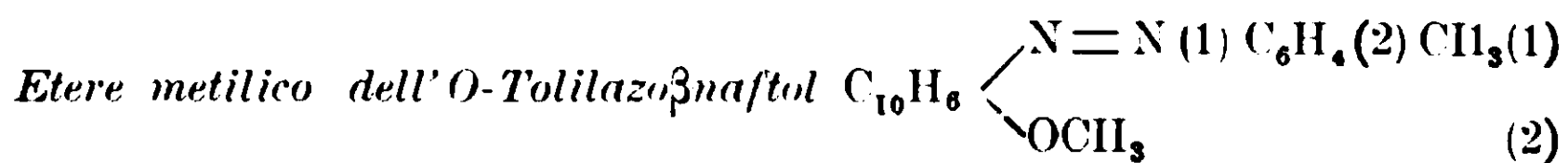
Cioè su cento parti:

	Trovato I	II	Calcolato per $C_{11}H_8N_2O_5$
Carbonio	52,76	—	53,22
Idrogeno	3,30	—	3,22
Azoto	—	11,22	11,29

È molto solubile in cloroformio, meno nell'alcool e nel benzolo, pochissimo nella ligroina. Si scioglie con colorazione gialla nell'acido solforico concentrato. Scaldato all'ebollizione con idrato potassico al 25 %, si idrolizza facilmente in alcool metilico e in 1-6-dinitro-2naftol, che cristallizzato dall'acido acetico fonde a 191-192°, secondo i dati di Hewitt e Auld [1].

Il rendimento della reazione, tra etere metilico del fenilazo-βnaftol e acido nitrico, in prodotti pesati allo stato greggio, è quantitativo.

L'azione dell'acido nitrico (1,42) sull'unico etere degli arilazo-βnaftoli conosciuto allo stato impuro, l'etere etilico del fenilazo-βnaftol, venne studiata da Meldola e Morgan [2], che isolarono l'1-6-dinitro-2-naffoletiletere. O Schmidt [3] fece agire l'acido nitrico fumante su alcuni coloranti ossiazoici, mettendo per primo in evidenza la formazione di un nitrato di diazonio in questa reazione. Noi abbiamo sostituito all'acido nitrico fumante, che ha un'azione troppo energica, quello a 1,40, che ci permette di applicare la reazione in modo generale a tutti gli ossiazocomposti, e a questo proposito riferiremo in una prossima Nota.

Etere metilico dell'O-Tolilazoβnaftol $C_{10}H_6 \begin{cases} N = N\,(1)\,C_6H_4(2)\,CH_3(1) \\ OCH_3 \qquad (2) \end{cases}$

Operando nello stesso modo descritto a proposito del fenilazo-βnaftol e colle stesse quantità di sostanza, si ottiene dall'o-tolilazo-βnaftol l'etere metilico, che cristallizzato dall'alcool, dove è molto solubile a caldo e discretamente anche a freddo, è costituito da fogliette rosse, fusibili a 58°.

I. Gr. 0,1392 di sostanza fornirono gr. 0,4004 di anidride carbonica e gr. 0,0720 di acqua.

(1) « Journ. Chem. Soc. », *81*, 1202 (1902).
(2) » Journ. Chem. Soc. », *55*, 608 (1889).
(3) B. *38*, 3201, 4022 (1905).

II. Gr. 0,1168 di sostanza diedero cc. 10,5 di azoto (H_0=726,940 t=16°), ossia gr. 0,011779.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O$
	I	II	
Carbonio	78,42	—	78,26
Idrogeno	5,74	—	5,79
Azoto	—	10,08	10,14

Facilmente solubile in tutti i principali solventi, anche nell'etere di petrolio e nella ligroina, si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rosso rubino; negli acidi minerali diluiti si scioglie con colorazione rossa, dando origine ai sali corrispondenti.

Il cloridrato $C_{18}H_{16}N_2O$. HCl, ottenuto aggiungendo alla soluzione del composto in etere anidro una soluzione di acido cloridrico in etere in piccolo eccesso, è costituito da piccoli aghi verde cantaride.

Gr. 0,2313 di sostanza impiegarono cc. 7,5 di soluzione $^N/_{10}$ di nitrato d'argento, corrispondenti a gr. 0,026625 di cloro.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{17}N_2OCl$
Cloro	11,51	11,36

Poco stabile, viene idrolizzato facilmente dall'acqua e decomposto dall'aria umida.

L'etere metilico dell'o-tolilazo-βnaftol scaldato con acido cloridrico diluito si scinde facilmente in alcool metilico e in o-tolilazo-βnaftol, fondente a 132°.

I. Gr. 0,1056 di sostanza fornirono gr. 0,3006 di anidride carbonica e gr. 0,0514 di acqua.

II. Gr. 0,2428 di sostanza fornirono gr. 0,6920 di anidride carbonica e gr. 0,1186 di acqua.

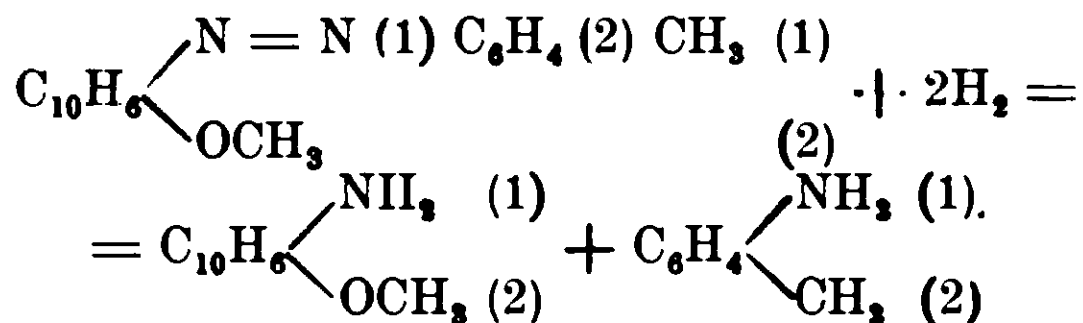
III. Gr. 0,0735 di sostanza diedero cc. 7 di azoto (H_0 = 732,051 t = 17°), ossia gr. 0,007875.

IV. Gr. 0,1984 di sostanza diedero cc. 18 di azoto (H_0 = 732,051 t = 15°), ossia gr. 0,020415.

Cioè su cento parti:

	Trovato				Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O$
	I	II	III	IV	
Carbonio	77,63	77,72	—	—	77,86
Idrogeno	5,40	5,42	—	—	5,31
Azoto	—	—	10,71	10,28	10,68

L'etere metilico, ridotto nel modo solito con polvere di zinco e acido acetico, dà luogo a formazione di etere metilico dell'1-amido-2-naftol e di o-toluidina secondo l'equazione:

$$C_{10}H_6\begin{cases} N = N\,(1)\,C_6H_4\,(2)\,CH_3\ (1) \\ OCH_3\ (2) \end{cases} + 2H_2 = $$
$$= C_{10}H_6\begin{cases} NH_2\ (1) \\ OCH_3\ (2) \end{cases} + C_6H_4\begin{cases} NH_2\ (1) \\ CH_3\ (2) \end{cases}$$

Si ottennero dal liquido distillato dal prodotto della reazione in corrente di vapore i noti aghi bianchi di etere metilico dell'1-amido-2-naftol, fusibili a 53°, nonchè le reazioni sulla soluzione acquosa con cloruro ferrico e con bicromato potassico. L'o-toluidina venne dimostrata nelle prime porzioni del distillato trasformandola in o-acetotoluide fusibile a 110°.

Etere metilico del p-tolilazoβnaftol $C_{10}H_6\begin{cases} N = N\,(1)\,C_6H_4\,(4)\,CH_3\ (1) \\ OCH_3\ (2) \end{cases}$

Questo composto venne ottenuto nello stesso modo dei precedenti. Cristallizzato dall'alcool, si ha in forma di tavolette ben sviluppate di color rosso granato, fusibili a 68°.

I. Gr. 0.2017 di sostanza fornirono gr. 0,5784 di anidride carbonica e gr. 0,1094 di acqua.

II. Gr. 0,1044 di sostanza diedero cc. 9,2 di azoto ($H_0 = 745{,}038$ $t = 17°$), ossia gr. 0,010536.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O$
	I	II	
Carbonio	78,20	—	78,26
Idrogeno	6,02	—	5.79
Azoto	—	10,09	10,14

Si scioglie bene in tutti i solventi organici; nell'alcool è relativamente poco solubile a freddo e molto a caldo. Nell'acido solforico

concentrato si scioglie con magnifica colorazione rosso rubino. E' pure solubile con colorazione rossa negli acidi minerali diluiti formando i sali corrispondenti.

Il cloridrato $C_{18}H_{16}N_2O$. HCl venne ottenuto, mescolando la soluzione eterea con acido cloridrico, sciolto in etere, in piccolo eccesso, sotto forma di minutissimi aghetti di color verde a riflesso metallico.

Gr. 0,7156 di sostanza diedero gr. 0,3400 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,084065 di cloro.

Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{18}H_{17}N_2OCl$: Cloro 11,74 ; trovato : Cloro 11,36.

Il cloridrato, che è solubile senza decomposizione in acido cloridrico diluito, si idrolizza invece facilmente con acqua, trasformandosi nell'etere metilico (p. f. 68°) : anche all'aria umida è poco stabile e dopo poco tempo ha perduto completamente l'acido cloridrico.

Il p-tolilazoβnaftolmetiletere scaldato a ricadere con acidi diluiti si idrolizza facilmente trasformandosi quantitativamente in p-tolilazoβ naftol, che cristallizzato dall'alcool fonde a 135°.

I. Gr. 0,2112 di sostanza fornirono gr. 06016 di anidride carbonica e gr. 0,1032 di acqua.

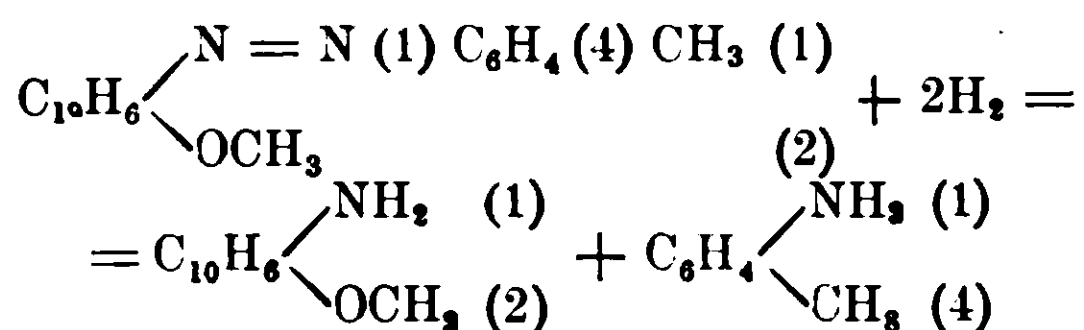
II. Gr. 0,1032 di sostanza diedero cc. 9,5 di azoto ($H_0 = 732,051$ $t = 17°$), ossia gr. 0,010688.

Cioè su cento parti :

	Trovato		Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O$
	I	II	
Carbonio	77,68	—	77,86
Idrogeno	5,42	—	5,34
Azoto	—	10,35	10,68

Per azione dell'idrogeno nascente (polvere di zinco e acido acetico sulla soluzione alcoolica dell'etere) si scinde secondo l'equazione :

$$C_{10}H_6\begin{cases} N = N\ (1)\ C_6H_4\ (4)\ CH_3\ (1) \\ OCH_3\ \ (2) \end{cases} + 2H_2 =$$

$$= C_{10}H_6\begin{cases} NH_2\ \ (1) \\ OCH_3\ (2) \end{cases} + C_6H_4\begin{cases} NH_2\ (1) \\ CH_3\ (4) \end{cases}$$

La p-toluidina venne constatata nelle prime porzioni del distillato ottenuto, in corrente di vapore dal prodotto della reazione, tra-

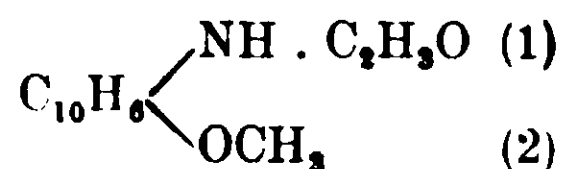
sformandola in p-acetoluide, fusibile a 153°. L'etere metilico dell' 1-amido-2-naftol venne caratterizzato, oltrechè colle reazioni del cloruro ferrico e del bicromato potassico, col punto di fusione e coll'analisi.

Gr. 0,1320 di sostanza diedero cc. 9,5 di azoto (H_0 = 733,340 t = 18°) ossia gr. 0,010662.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{11}H_{11}NO$: Azoto 8,09; trovato: Azoto 8,07.

Inoltre venne trasformato in monoacetilderivato:

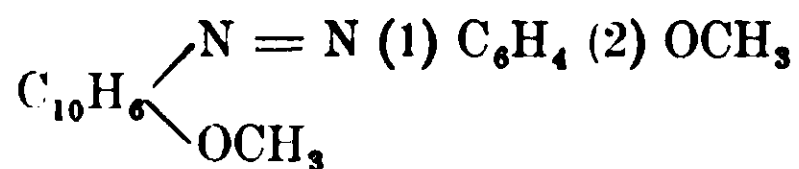
$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH \, . \, C_2H_3O \; (1) \\ OCH_3 \; (2) \end{cases}$$

fusibile a 178°.

Gr. 0,1335 di sostanza fornirono gr. 0,3564 di anidride carbonica e gr. 0,0768 di acqua.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_{13}NO_2$: Carbonio 72,55; Idrogeno 6,04.
Trovato: Carbonio 72,80; Idrogeno 6,39.

Etere dimetilico dell'o-ossifenilazoβnaftol

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N = N \, (1) \, C_6H_4 \, (2) \, OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$$

Venne preparato collo stesso procedimento dei precedenti: costituisce, cristallizzato dall'alcool, una massa cristallina di fogliette, riunite in mammelloni, di color rosso vivo, con riflessi dorati: fonde a 93-94°.

I. Gr. 0,2314 di sostanza fornirono gr. 0,6260 di anidride carbonica e gr. 0,1200 di acqua.

II. Gr. 0,2390 di sostanza diedero cc. 20,5 di azoto (H_0 = 738,806 t = 17°), ossia gr. 0,023282.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O_3$
	I	II	
Carbonio	73,78	—	73,97
Idrogeno	5,76	—	5,47
Azoto	—	9,74	9,58

Molto solubile a caldo nei comuni solventi, è meno solubile a freddo; la differenza di solubilità è specialmente notevole per l'alcool etilico. In acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa.

Il cloridrato $C_{18}H_{16}N_2O_2$. HCl venne ottenuto sciogliendo l'etere in acido cloridrico diluito a caldo, sotto forma di minutissimi aghetti di color verde smeraldo, che si separano per raffreddamento della soluzione rossa.

Gr. 0,2488 di sostanza impiegarono cc. 7,6 di soluzione N/10 di nitrato d'argento, corrispondenti a gr. 0,026980 di cloro.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{17}N_2O_2Cl$
Cloro	10,84	10,80

Ha il comportamento dei cloridrati precedenti.

Facilmente saponificato dall'acido cloridrico diluito all'ebollizione, per quanto riguarda il metossile del nucleo naftalinico, l'etere dimetilico si scinde in alcool metilico e in o-anisilazoβnaftol, fusibile a 178°.

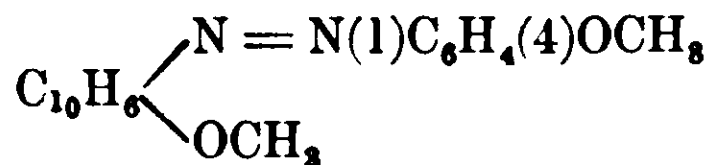
Gr. 0,1659 di sostanza fornirono gr. 0,4469 di anidride carbonica e gr. 0,0776 di acqua.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O^2$
Carbonio	73,46	73,88
Idrogeno	5,19	5,03

L'etere dimetilico dell'o-ossifenilazoβnaftol ridotto con polvere di zinco e acido acetico si scinde in o-anisidina e in etere metilico dell'1-mido-2-naftol, fusibile a 53°.

Etere dimetilico del p-ossifenilazoβnaftol

$$C_{10}H_6\begin{cases}N=N(1)C_6H_4(4)OCH_3\\OCH_3\end{cases}$$

Il p-ossifenilazoβnaftol $C_{10}H_6\begin{cases}N=N(1)C_6H_4(4)OH\\OH\end{cases}$ venne ottenuto facendo agire il cloruro di p-ossifenildiazonio sul βnaftol in soluzione alcalina. Cristallizzato dall'alcool metilico si ha sotto forma di magnifici aghi verde-cantaride, fondenti a 194°.

I. gr. 0,3181 di sostanza fornirono gr. 0,8426 di anidride carbonica e gr. 0,1451 di acqua.

II. Gr. 0,1207 di sostanza diedero cc. 11,2 di azoto ($H_0 = 742,038$ $t = 17^0$), ossia gr. 0,012775.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O_2$
	I	II	
Carbonio	72,33	—	72,72
Idrogeno	5,06	—	4,54
Azoto	—	10,58	10,60

Cristallizza in fogliette dall'alcool etilico, in aghi dall'alcool metilico: le due forme sono dotate di uno splendore metallico verde-cantaride. Il p-ossifenilazo-βnaftol è dotato di una piccola solubilità negli altri solventi organici, quali il cloroformio, il benzolo, il solfuro di carbonio: è quasi insolubile nella ligroina.

L'acetilderivato $C_{10}H_6\begin{cases} N \equiv N - C_6H_4OC_2H_3O \\ OH \end{cases}$, ottenuto per azione dell'acido acetico, anidride acetica e acetato sodico sull'ossiazocomposto, cristallizza dall'alcool etilico in aghi rosso-arancio, lucenti, fusibili a 115°.

Gr. 0,1928 di sostanza fornirono gr. 0,4972 di anidride carbonica e gr. 0,0840 di acqua.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}N_2O_3$
Carbonio	70,33	70,58
Idrogeno	4,84	4,57

È solubile nell'alcool discretamente a caldo e poco a freddo, molto solubile in cloroformio e benzolo, poco in ligroina.

Il benzoilderivato $C_{10}H_6\begin{cases} N \equiv N - C_6H_4OC_7H_5O \\ OH \end{cases}$, ottenuto col metodo Schotten-Baumann, cristallizza dall'alcool in fini aghi rossi, fusibili a 164°.

Gr. 0,2118 di sostanza fornirono gr. 0,5802 di anidride carbonica e gr. 0,0826 di acqua.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{23}H_{16}N_2O_3$
Carbonio	74,71	75,00
Idrogeno	4,33	4,34

Pochissimo solubile nell'alcool a caldo, quasi insolubile a freddo, è pure poco solubile nel cloroformio e nel benzolo, quasi insolubile in ligroina.

Il p-ossifenilazoβnaftol, trattato con solfato di metile e idrato sodico, nelle stesse condizioni degli o-ossiazocomposti precedenti si trasforma in etere dimetilico $C_{10}H_6\begin{cases} N = N\ (1)\ C_6H_4\ (4)\ OCH_3\ (1) \\ OCH_3\ \qquad (2) \end{cases}$, che cristallizzato dall'alcool si ottiene in aghi prismatici, ben sviluppati, fondenti a 107°.

I. Gr. 0,3680 di sostanza fornirono gr. 0,9922 di anidride carbonica e gr. 0,1858 di acqua.

II. Gr. 0,1000 di sostanza diedero cc. 8,7 di azoto ($H_0 = 736,806$ $t = 18°$), ossia gr. 0,009811.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O_2$
	I	II	
Carbonio	73,53	—	74,97
Idrogeno	5,60	—	5,47
Azoto	—	9,81	9,58

Molto solubile a caldo, meno a freddo nell'alcool, è solubilissimo nell'etere, nel cloroformio, nel benzolo: nella ligroina si scioglie poco a caldo, pochissimo a freddo. In acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa.

L'etere dimetilico del p-ossifenilazoβnaftol, scaldato con acido cloridrico $^2/_1$ N, dà una soluzione colorata in rosso intenso, dalla quale per rafireddamento cristallizza il cloridrato $C_{18}H_{16}N_2O_2 . HCl$, in forma di minutissimi aghetti di color verde smeraldo con riflessi metallici.

Gr. 0,2024 di sostanza impiegarono cc. 6 di soluzione $^N/_{10}$ di nitrato d'argento, corrispondenti a gr. 0,021300 di cloro.

Cioè su cento parti:

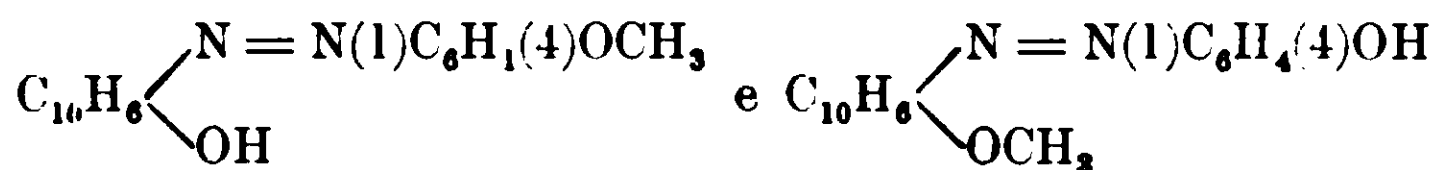
	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{17}N_2O_2Cl$
Cloro	10,52	10,80

Questo cloridrato ha il comportamento dei precedentemente descritti.

L'etere dimetilico del p-ossifenilazoβnaftol viene scisso per ebollizione con acidi diluiti in alcool metilico e in p-anisilazoβnaftol, fusibile a 137°. Coll'idrogeno nascente si trasforma in p-anisidina, e in etere metilico deil'1-amido-2-naftol, fusibile a 53°.

Eteri monometilici del p-ossifenilazoβnaftol.

Operando nelle condizioni prima descritte, ma sostituendo alla soluzione di idrato sodico al 30 % quella al 15 %, si possono ottenere i due eteri monometilici, prevedibili teoricamente:

$$C_{10}H_6\begin{cases} N = N(1)C_6H_4(4)OCH_3 \\ OH \end{cases} \quad e \quad C_{10}H_6\begin{cases} N = N(1)C_6H_4(4)OH \\ OCH_3 \end{cases}$$

Il primo, che è identico col p-anisilazoβnaftol, essendo insolubile negli alcali, si separa dal liquido alcalino e cristallizzato dall'alcool si ottiene fusibile a 137°.

Gr. 0,1598 di sostanza diedero cc. 14,5 di azoto ($H_0 = 734,815$, $t = 17°$), ossia gr. 0,016376.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O_2$
Azoto	10,24	10,07

Il secondo, solubile negli alcali, si ottiene precipitandone la soluzione alcalina ottenuta nella reazione, con acido acetico, e facendo bollire con alcool metilico il precipitato ottenuto: il residuo, cristallizzato dall'alcool, forma piccole fogliette rosso-brune lucenti, fusibili verso 225° con decomposizione.

I. Gr. 0,1456 di sostanza fornirono gr. 0,3912 di anidride carbonica e gr. 0,0718 di acqua.

II. Gr. 0,1187 di sostanza diedero cc. 10,2 di azoto ($H_0 = 743,038$, $t = 17°$), ossia gr. 0,011650.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O_2$
	I	II	
Carbonio	73,21	—	73,38
Idrogeno	5,47	—	5,03
Azoto	—	9,89	10,07

Pochissimo solubile a freddo nell'alcool, nel cloroformio, nel benzolo, è leggermente più solubile a caldo: nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa. È pure solubile facilmente negli acidi diluiti a caldo, con formazione di sali, che per raffreddamento cristallizzano. È solubile negli alcali diluiti, nell'ammoniaca e nei carbonati alcalini, con colorazione da giallo ad arancio a seconda della concentrazione della soluzione.

Il cloridrato $C_{17}H_{14}N_2O_2 . HCl$, ottenuto per raffreddamento della soluzione dell'etere in acido cloridrico diluito bollente, forma aghetti di un bel verde smeraldo con riflessi metallici.

Gr. 0,1083 di sostanza diedero gr. 0,0479 di cloruro di argento, contenenti gr. 0,011843 di cloro.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{15}N_2O_2Cl$
Cloro	10,93	11,28

L'etere, scaldato con acidi diluiti, si scinde in alcool metilico e in p-ossifenilazoβnaftol, fusibile a 194°

Gr. 0,1900 di sostanza diedero cc. 17 di azoto ($H_0 = 738,467$ $t = 15°$), ossia gr. 0,019451.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O_2$
Azoto	10,23	10,60

L'etere trattato nel modo solito con eccesso di solfato di metile e soluzione di idrato sodico al 30 °/₀ si trasforma in etere dimetilico del p-ossifenilazoβnaftol (etere metilico del p–anisilazoβnaftol) fusibile a 107°.

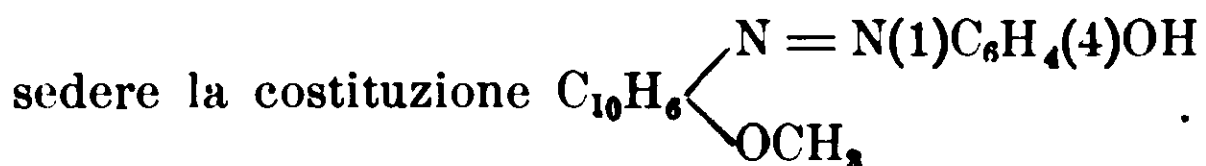
Gr. 0,0935 di sostanza diedero cc. 8 di azoto ($H_0 = 738,209$ $t = 15°$), ossia gr. 0,009150.

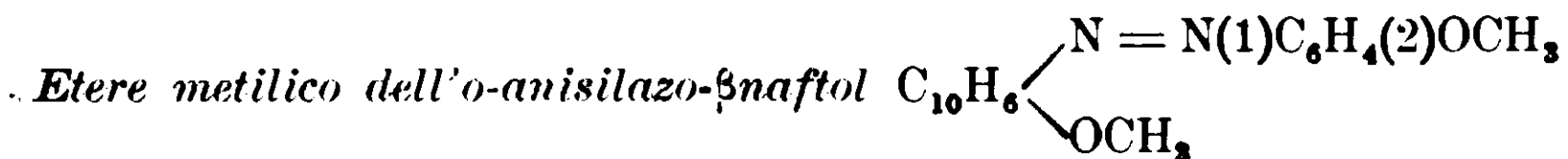
Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O_2$
Azoto	9,78	9,58

Con idrogeno nascente si scinde in etere metilico dell'1-amido-2-naftol e in p-amidofenol, che possono venir agevolmente separati per distillazione in corrente di vapore del prodotto della riduzione, fortemente alcalinizzato: passa soltanto l'etere metilico dell' 1-amido-2-naftol, riconoscibile al punto di fusione 53° degli aghi separatisi dalla

soluzione acquosa, come pure alle reazioni con cloruro ferrico e con bicromato potassico. Il p-amidofenol venne riconosciuto colla reazione di Lossen ([1]).

Questo etere monometilico del p-ossifenilazoβnaftolo, per la sua solubilità negli alcali e per il suo comportamento alla saponificazione, alla metilazione e alla riduzione, deve contenere il gruppo metile sostituente l'atomo di idrogeno dell'ossidrile naftalinico, e perciò possedere la costituzione $C_{10}H_6\begin{cases} N = N(1)C_6H_4(4)OH \\ OCH_3 \end{cases}$.

Nella reazione tra solfato di metile e p-ossifenilazoβnaftol in presenza di soluzione di idrato sodico al 15 % si ha formazione dunque di p-anisilazoβnaftol e di p-ossifenilazoβnaftolmetiletere (circa il 10 %), e si formano inoltre piccole quantità di etere dimetilico.

Etere metilico dell'o-anisilazo-βnaftol $C_{10}H_6\begin{cases} N = N(1)C_6H_4(2)OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$

Questo etere, che è identico coll'etere dimetilico ottenuto dall'o-ossifenilazoβnaftol, si può anche preparare per azione del solfato di metile e idrato sodico al 30 % sull'o-anisilazoβnaftol, procedendo nel modo già più volte accennato. Si ottiene cristallizzato dall'alcool sotto forma di pagliette dorate di color rosso vivo fusibili a 93–94°.

Gr. 0,2050 di sostanza diedero cc. 17,7 di azoto (H_0 = 732,629 t = 20°), ossia gr. 0,019675.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O_2$
Azoto	9,59	9,58

Etere etilico dell'o-anisilazoβnaftol $C_{10}H_6\begin{cases} N = N(1)C_6H_4(2)OCH_3 \\ OC_2H_5 \end{cases}$

Facendo agire un piccolo eccesso di solfato di etile sull'o-anisilazoβnaftol in presenza di idrato sodico al 30 %, si ottiene l'etere etilico, che cristallizza dall'alcool in larghe foglietto di color rosso vivo, fusibili a 75°.

I. Gr. 0,2384 di sostanza fornirono gr. 0,6526 di anidride carbonica e gr. 0,1330 di acqua.

II. Gr. 0,1488 di sostanza diedero cc. 11,7 di azoto (H_0 = 734,221 t = 15°), ossia gr. 0,013309.

([1]) A. 175,296 (1875).

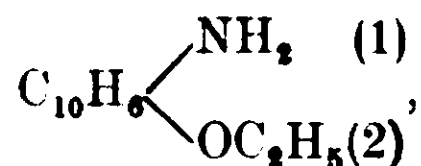
Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_2$
Carbonio	74,65	—	74,50
Idrogeno	6,15	—	5,88
Azoto	—	8,94	9,15

Solubile molto a caldo, discretamente a freddo, in alcool, cloroformio, benzolo, meno in ligroina, si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione rossa. É molto solubile anche a freddo negli acidi minerali diluiti, con colorazione rossa, formando i sali corrispondenti.

Il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O_2HCl$, ottenuto per azione dell'acido cloridrico sciolto in etere sulla soluzione eterea del composto, forma una sostanza cristallina rossa, facilmente idrolizzata dall' acqua e poco stabile anche all'aria umida.

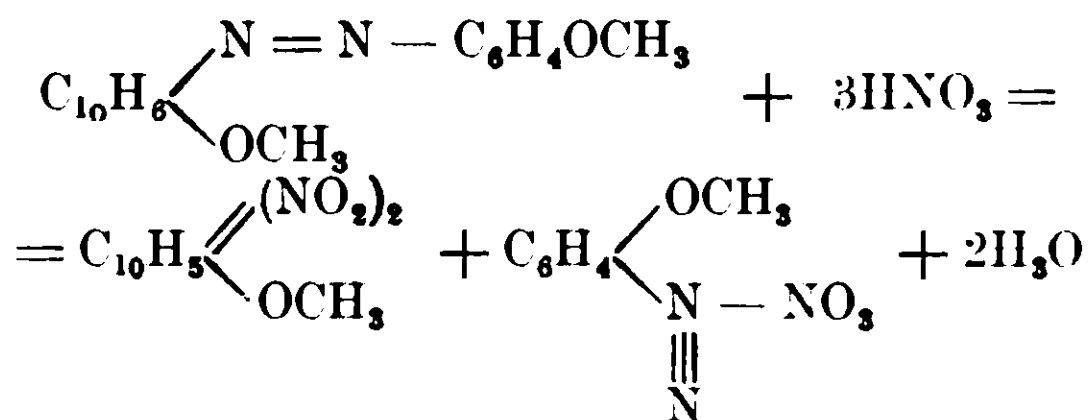
L'etere etilico riscaldato all'ebollizione con acido cloridrico diluito viene facilmente idrolizzato in alcool etilico e in o-anisilazo-βnaftol, fusibile a 178°. Con idrogeno nascente si scinde in a-anisidina e in etere etilico dell'1-amido-2naftol:

$$C_{10}H_6\begin{cases} NH_2 \quad (1) \\ OC_2H_5(2) \end{cases},$$

fusibile a 50° e capace di dare in soluzione acquosa colorazione azzurra con cloruro ferrico e precipitato giallo con bicromato potassico.

Etere metilico del p-anisilazoβnaftol $C_{10}H_6\begin{cases} N=N(1)C_6H_4(4)OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$

Si ottiene quest'etere, fusibile a 107°, e identico con quello ottenuto dal p-ossifenilazoβnaftol e dal p-ossifenilazoβnaftolmetiletere, facendo agire nelle stesse condizioni il solfato di metile sul p-anisilazo βnaftol. Se si fa agire su di esso l'acido nitrico (1.40), operando precisamente come abbiamo descritto a proposito dell'etere metilico del fenilazoβnaftol, avviene la seguente reazione:

$$C_{10}H_6\begin{cases} N=N-C_6H_4OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases} + 3HNO_3 =$$

$$= C_{10}H_5\begin{cases} (NO_2)_2 \\ OCH_3 \end{cases} + C_6H_4\begin{cases} OCH_3 \\ N-NO_3 \\ \;\,\|\!| \\ \;\,N \end{cases} + 2H_2O$$

L'etere metilico dell'1-6-dinitro-2-naftol, cristallizzato dall'alcool, fuse a 157-158°. Il nitrato di p-anisildiazonio venne caratterizzato trasformandolo in p-anisilazoβnaftol, che si ottenne dopo cristallizzazione dall'alcool fusibile a 137°.

Gr. 0,1200 di sostanza diedero cc. 12,7 di azoto ($H_0 = 728,233$ $t = 15°$), ossia gr. 0,011660.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O$: Azoto 10,07; Trovato: Azoto 9,71.

Etere etilico del p-anisilazoβnaftol $C_{10}H_6 \begin{cases} N = N\ (1)\ C_6H_4\ (4)\ OCH_3 \\ OC_2H_5 \end{cases}$

Questo etere, ottenuto per azione del solfato di etile sul p-anisilazoβnaftol, si ha, cristallizzato dalla benzina di petrolio, in forma di grandi tavole prismatiche, rosse, fusibili a 52-53°.

Gr. 0,1574 di sostanza diedero cc. 12,7 di azoto ($H_0 = 727,644$ $t = 20°$), ossia gr. 0,014020.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{16}N_2O_2$: Azoto 9,15; Trovato: Azoto 8,90.

Molto solubile in tutti i solventi organici e negli acidi minerali diluiti, si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa.

Il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O_2$. HCl venne ottenuto sciogliendo l'etere in acido cloridrico diluito bollente: per raffreddamento cristallizzò sotto forma di aghi bruno-verdi.

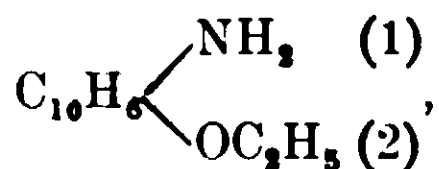
L'etere etilico scaldato all'ebollizione con acidi diluiti si scinde in alcool etilico e in p-anisilazoβnaftol, fusibile a 138°.

Gr. 0,1924 di sostanza diedero cc. 17 di azoto ($H_0 = 733,34$ $t = 19°$), ossia gr. 0,018998.

Su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O_2$: Azoto 10,07; Trovato: Azoto 9,87.

L'etere etilico del p-anisilazoβnaftol per azione dell'idrogeno nascente si scinde in p-anisidina, che venne riconosciuta colla nota sua reazione colorata, e in etere etilico dell'1-amido-2-naftol,

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2\ (1) \\ OC_2H_5\ (2) \end{cases},$$

che costituisce una massa cristallina fusibile verso 50° e bollente a pressione ordinaria verso 300°.

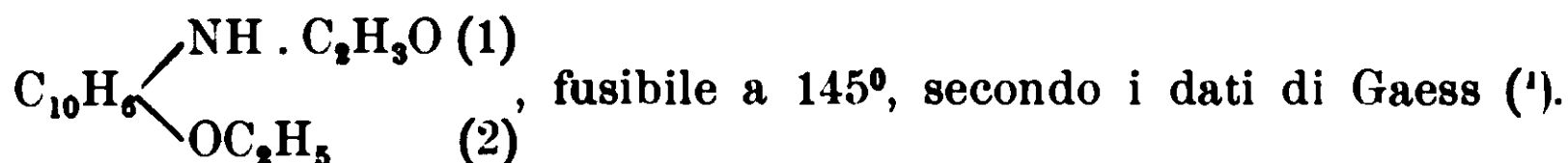
I. Gr. 0,2967 di sostanza diedero gr. 0,8330 di anidride carbonica e gr. 0,1950 di acqua.

II. Gr. 0,1236 di sostanza diedero gr. 0,3487 di anidride carbonica e gr. 0,0806 di acqua.

III. Gr. 0,1169 di sostanza diedero cc. 8 di azoto ($H_0 = 733,34$ $t = 19^0$), ossia gr. 0,008940.

Cioè su cento parti:

	Trovato			Calcolato per $C_{12}H_{13}NO$
	I	II	III	
Carbonio	76,57	76,94	—	77,00
Idrogeno	7,30	7,24	—	6,95
Azoto	—	—	7,64	7,48

L'etere etilico dell'1-amido-2-naftol, scaldato con anidride acetica e acetato sodico in soluzione acetica, si trasforma in acetilderivato $C_{10}H_6 \begin{cases} NH . C_2H_3O \ (1) \\ OC_2H_5 \quad (2) \end{cases}$, fusibile a 145^0, secondo i dati di Gaess [1].

Gr. 0,1472 di sostanza diedero cc. 8 di azoto ($H_0 = 740,109$ $t = 19^0$) ossia gr. 0,009024.

Calcolato per $C_{14}H_{15}NO_2$: Azoto 6,11; Trovato: Azoto 6,13.

Etere metilico dell'o-fenetilazoβnaftol $C_{10}H_6 \begin{cases} N = N \ (1) \ C_6H_4 \ (2) \ OC_2H_5 \\ OCH_3 \end{cases}$

Si ottiene, nel modo avanti descritto, dall'o-fenetilazoβnaftol, e cristallizzato dall'alcool forma aghi rossi, piatti, lunghi parecchi centimetri che fondono a 136°.

I. Gr. 0,1875 di sostanza fornirono gr. 0,5142 di anidride carbonica e gr. 0,1062 di acqua.

II. Gr. 0,1414 di sostanza fornirono cc. 11,3 di azoto ($H_0 = 736,089$ $t = 18^0$), ossia gr. 0.012730.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_2$
	I	II	
Carbonio	74,79	—	74,50
Idrogeno	6,29	—	5,88
Azoto	—	8,97	9,15

[1] Journ. prakt. Chem. [2] *43*, **27** (1891).

Pochissimo solubile a freddo in alcool e ligroina, poco a caldo, è più solubile in benzolo e cloroformio: da tutti questi solventi si separa facilmente; se la soluzione si lascia raffreddare lentamente si ottengono lunghi aghi piatti di color rosso-ciliegia splendente; se invece si raffredda rapidamente (per esempio in miscuglio frigorifero) il composto si separa in forma di minutissime pagliette di color giallo oro, che però fondono esattamente a 136°, come gli aghi rosso-ciliegia. Si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rosso-violetta, e negli acidi diluiti con intensa colorazione rossa, formando i sali corrispondenti.

Coll'acido cloridrico dà il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O_2 . HCl$, che venne preparato trattando con acido cloridrico sciolto in etere una soluzione del composto in etere anidro. E' cristallizzato in fini aghi splendenti, di color verde metallico.

Gr. 0,3002 di sostanza impiegarono cc. 9 di soluzione $^N/_{10}$ di nitrato di argento, corrispondenti a gr. 0,031950 di cloro.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{19}N_2O_2Cl$: Cloro 10,36; Trovato: Cloro 10,64.

L'etere metilico, scaldato all'ebollizione con acidi diluiti, si trasforma in o-fenetilazoβnaftol, fusibile a 138°.

Gr. 0,1449 di sostanza diedero cc. 12 di azoto ($H_0 = 736,089$ $t = 18°$), ossia gr. 0,013519.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O_2$: Azoto 9,58; Trovato: Azoto 9,33.

L'etere metilico ridotto con polvere di zinco e acido acetico si scinde in o-fenetidina e in etere metilico deil'1-amido-2-naftol, identificato pel punto di fusione 53° e per le reazioni con cloruro ferrico e con bicromato potassico.

Etere etilico dell'o-fenetilazoβnaftol $C_{10}H_6\begin{cases}N = N\ (1)\ C_6H_4\ (2)\ OC_2H_5\\ OC_2H_5\end{cases}$

Per azione di un piccolo eccesso di solfato di etile, in presenza di soluzione di idrato sodico al 30 %, sull'o-fenetilazoβnaftol, si ottiene facilmente l'etere etilico, che cristallizzato dall'alcool è costituito da piccoli aghi di color rosso chiaro, fusibili a 102°.

I. Gr. 0,1642 di sostanza fornirono gr. 0,4530 di anidride carbonica e gr. 0,0948 di acqua.

II. Gr. 0,1024 di sostanza diedero cc. 8 di azoto ($H_0 = 740,089$ $t = 17^o$), ossia gr. 0,009100.

Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{20}H_{20}N_2O_2$
Carbonio	75,24	—	75,00
Idrogeno	6,35	—	6,25
Azoto	—	8,88	8,75

È pochissimo solubile a freddo nell'alcool e nella ligroina, più solubile nel benzolo e nel cloroformio. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa, nelle soluzioni diluite degli acidi minerali con colorazione rosso-violetta, formando con essi i rispettivi sali. Il cloridrato $C_{20}H_{20}N_2O_2 . HCl$ venne ottenuto sotto forma di una polvere cristallina di color rosso-bruno con riflesso metallico verde, trattando una soluzione del composto in etere anidro con acido cloridrico sciolto in etere. È dotato della piccola stabilità di fronte all'acqua, che è comune a tutti i precedenti.

L'etere etilico, scaldato all'ebollizione con acido cloridrico diluito, si scompone facilmente in alcool etilico e in o-fenetilazoβnaftol fusibile a 138°. Alla riduzione si scinde in o-fenetidina e in etere etilico deil'1-amido-2-naftol, fusibile a 50°.

Etere metilico del p-fenetilazoβnaftol $C_{10}H_6\langle^{N = N(1)C_6H_4(4)OC_2H_5}_{OCH_3}$

Ottenuto come i precedenti, cristallizza dell'alcool in lunghi aghi piatti, di color arancio , fusibili a 113°.

I. Gr. 0,2644 di sostanza fornirono gr. 0,7216 di anidride carbonica e gr. 0,1412 in acqua.

II. Gr. 0,1066 di sostanza diedero cc. 8,7 di azoto $H_0 = 735,980$ $t = 18^0$), ossia gr. 0,009800.

Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_2$
Carbonio	74,43	—	74,50
Idrogeno	5,93	—	5,88
Azoto	—	9,19	9,15

Come l'isomero orto è poco solubile a freddo in alcool e ligroina, un po' più solubile a caldo; si scioglie discretamente in benzolo e

cloroformio; da tutte queste soluzioni raffreddate rapidamente si separa sotto forma di fogliette splendenti di color giallo oro.

In acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rosso-violetta, e negli acidi diluiti con intensa colorazione rossa e con formazione di sali. Coll'acido cloridrico diluito dà il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O_2 . HCl$, che venne ottenuto, in cristalli di color verde con riflessi dorati, aggiungendo un piccolo eccesso di acido cloridrico sciolto in etere ad una soluzione del composto in etere anidro.

Gr. 0,1932 di sostanza impiegarono cc. 5,6 di soluzione $^N/_{10}$ di nitrato d'argento, corrispondenti a gr. 0,019880 di cloro.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{19}H_{19}N_2O_2Cl$
Cloro	10,33	10,36

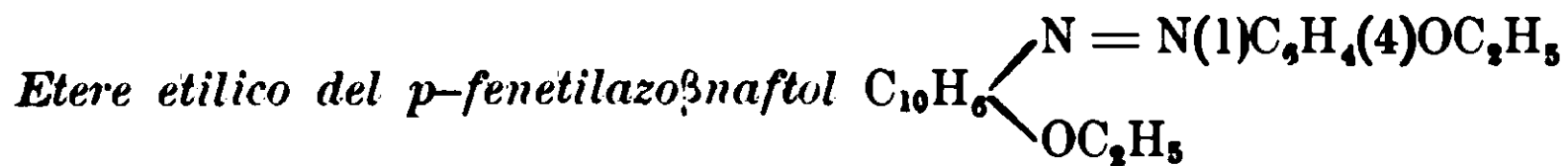
L'etere metilico, scaldato con acidi diluiti, si scinde facilmente in alcool metilico e in p-fenetilazoβnaftol, fusibile a 132°.

Gr. 0,1218 di sostanza diedero cc. 10,5 di azoto ($H^0 = 733,861$ $t = 16^0$), ossia gr. 0,011893.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O_2$
Azoto	9,75	9,58

L'etere metilico del p-fenetilazoβnaftol alla riduzione si scinde in p-fenetidina, identificata colle reazioni colorate caratteristiche, e in etere metilico dell'I-amido-2-naftol, che fonde a 53° e dà le reazioni con cloruro ferrico e con bicromato potassico.

Etere etilico del p-fenetilazoβnaftol $C_{10}H_6\begin{cases} N = N(1)C_6H_4(4)OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$

Ottenuto collo stesso procedimento impiegato nella preparazione degli altri eteri etilici, è costituito, cristallizzato dall'alcool, da aghi di color giallo-ranciato, fusibili a 81°.

I. Gr. 0,1420 di sostanza fornirono gr. 0,3908 di anidride carbonica e gr. 0,0832 di acqua.

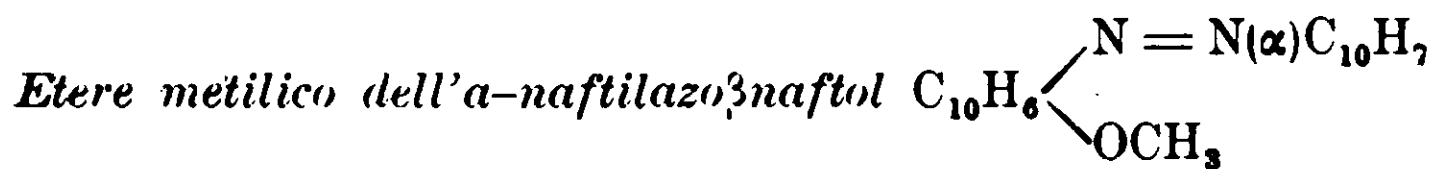
II. Gr. 0,2041 di sostanza diedero cc. 15,8 di azoto ($H_0 = 720,141$ $t = 17°$), ossia gr. 0,017483.

Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{20}H_{20}N_2O_2$
Carbonio	75,05	—	75,00
Idrogeno	6,51	—	6,25
Azoto	—	8,57	8,75

L'etere etilico del p-fenetilazoβnaftol è più solubile dell'isomero orto nell'alcool; si scioglie anche discretamente nel benzolo e nel cloroformio, meno nella ligroina. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa. Negli acidi minerali diluiti è solubile facilmente con formazione di sali. Il cloridrato $C_{20}H_{20}N_2O_2 . HCl$, ottenuto dalla soluzione eterea del composto per aggiunta di acido cloridrico sciolto in etere, costituisce una sostanza cristallizzata in fogliette di color rosso-rame con riflesso metallico. Questo cloridrato, com i precedenti, è poco stabile e viene già idrolizzato dall' acqua e deall'alcool a freddo.

Bollito con acidi diluiti, l'etere etilico si scinde in alcool etilico e in p-fenetilazoβnaftol, fusibile a 132°. Alla riduzione dà p-fenetidina, riconoscibile alle reazioni colorate, ed etere etilico dell'1-amido-2-naftol fusibile a 50°.

Etere metilico dell'a-naftilazoβnaftol $C_{10}H_6\langle {N = N(\alpha)C_{10}H_7 \atop OCH_3}$

Ottenuto come i precedenti, quest'etere metilico cristallizza dall'alcool in fogliette di color rosso-bruno, fusibili a 67°.

I. Gr. 0,1704 di sostanza fornirono gr. 0,5036 di anidride carbonica e gr. 0,0806 di acqua.

II. Gr. 0,0774 diedero cc. 6,3 di azoto ($H_0 = 726,233$ $t = 18°$), ossia gr. 0,007001.

Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{21}H_{16}N_2O$
Carbonio	80,60	—	80,76
Idrogeno	5,25	—	5,12
Azoto	—	9,04	8,97

Molto solubile anche a freddo nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio e nell'etere, si scioglie meno nella benzina di petrolio. Nell'acido solforico concentrato è solubile con colorazione azzurra,

che tende al violetto. Negli acidi minerali diluiti si scioglie con colorazione azzurro-violetta, formando i sali corrispondenti.

Il cloridrato $C_{21}H_{16}N_2O.HCl$, ottenuto nel modo solito per azione dell'acido cloridrico sciolto in etere sulla soluzione del composto in etere anidro, forma una sostanza cristallina di colore verde cantaride pochissimo stabile, decomposta facilmente e istantaneamente dall'acqua lentamente dall'aria umida

Gr. 0,4231 di sostanza impiegarono cc. 11,7 di soluzione $^N/_{10}$ di nitrato d'argento, corrispondenti a gr. 0,041535 di cloro.

Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{21}H_{17}N_2OCl$: Cloro 10,18 ; Trovato : Cloro 9,81.

Scaldato all'ebollizione con acidi diluiti l'etere melilico del'α-naftilazoβnaftol si scinde in alcool metilico e in α-naftilazoβnaftol, fusibile a 230°.

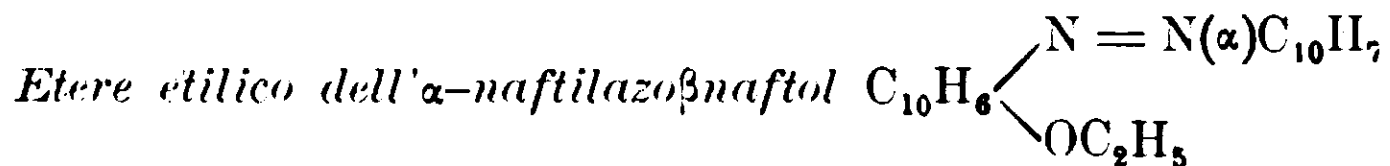
I. Gr. 0,1900 di sostanza fornirono gr. 0.5609 di anidride carbonica e gr. 0,0841 di acqua.

II. Gr. 0,1259 di sostanza diedero cc. 10,5 di azoto ($H_0 = 736,089$ $t = 18°$) ossia gr. 0,011829.

Cioè su cento parti :

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{20}H_{14}N_2O$
Carbonio	80,51	—	80,53
Idrogeno	4,91	—	4,69
Azoto	—	9,39	9,39

Sottoposto a riduzione l'etere metilico si scinde in α-naftilamina e in etere metilico dell'1-amido-2-naftol, riconoscibile sia al punto di fusione 53°, sia alle reazioni caratteristiche con cloruro ferrico e con bicromato potassico

Etere etilico dell'α-naftilazoβnaftol $C_{10}H_6\begin{cases} N = N(\alpha)C_{10}H_7 \\ OC_2H_5 \end{cases}$

Cristallizzato dall'alcool si ha in aghi piatti, ben sviluppati, di color rosso-granata scuro, fusibili a 105-106°.

Gr. 0,1226 di sostanza diedero cc. 9,7 di azoto ($H_0 = 732,629$ $t = 20°$), ossia gr. 0,010782.

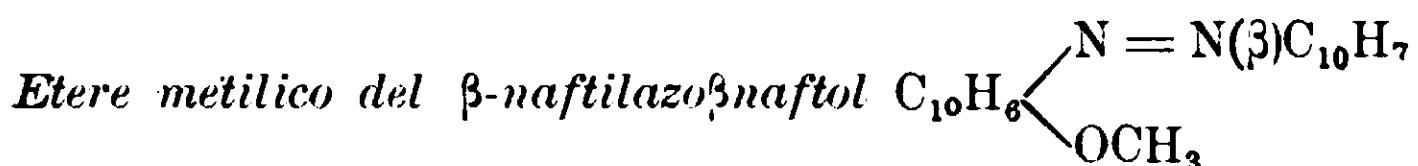
Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{22}H_{18}N_2O$: Azoto 8,58 Trovato ; Azoto 8,79.

Si scioglie discretamente negli ordinari solventi e negli acidi diluiti, la soluzione in acido solforico concentrato è violetta per trasparenza, e azzurra per riflessione.

Il cloridrato $C_{22}H_{18}N_2O.HCl$, ottenuto per azione di un piccolo eccesso di soluzione eterea di acido cloridrico su una soluzione del composto in etere anidro, è costituito da una massa cristallina di color verde con riflesso metallico.

L'etere etilico, scaldato all'ebollizione con acidi diluiti, si decompone dando alcool etilico e α-naftilazoβnaftol, fusibile a 230°; ridotto con polvere di zinco e acido acetico dà luogo a formazione di α-naftilamina e di etere etilico dell'1-amido-2-naftol, che venne riconosciuto sia al punto di fusione 50°, che alla colorazione azzurra con cloruro ferrico.

Etere metilico del β-naftilazoβnaftol $C_{10}H_6\begin{cases} N = N(\beta)C_{10}H_7 \\ OCH_3 \end{cases}$

Cristallizza dall'alcool in bei prismetti rosso-granata, fusibili a 94-95°.

I. Gr. 0,2123 di sostanza fornirono gr. 0,6290 di anidride carbonica e gr. 0,1028 di acqua.

II. Gr. 0,1322 di sostanza diedero cc. 10,5 di azoto (H_0=723,479 t=18°), ossia gr. 0,011624.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{21}H_{16}N_2O$
	I	II	
Carbonio	80,80	—	80,76
Idrogeno	5,38	—	5,12
Azoto	—	8,79	8,97

Facilmente solubile a caldo nella maggior parte dei solventi organici, quali il benzolo, la benzina, il cloroformio, il solfuro di carbonio, si scioglie meno a freddo: si separa dalla ligroina in laminette di lucentezza dorata. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rosso-violetta, e negli acidi minerali diluiti con colorazione rossa.

Il cloridrato $C_{21}H_{16}N_2O$. HCl, ottenuto aggiungendo soluzione di acido cloridrico in etere alla soluzione eterea del composto, è costituito da finissimi aghetti di color verde metallico.

Gr. 0,2469 di sostanza impiegarono cc. 6,9 di soluzione $^{N}/_{10}$ di nitrato d'argento, corrispondenti a gr. 0,024495 di cloro.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{21}H_{17}N_2OCl$: Cloro 10,18; Trovato: Cloro 9,92.

Per azione degli acidi diluiti a caldo l'etere metilico si scinde in alcool metilico e in β-naftilazoβnaftol, fusibile a 176°.

I. Gr. 0,1654 di sostanza fornirono gr. 0,4886 di anidride carbonica e gr. 0,0738 di acqua.

II. Gr. 0,1448 di sostanza diedero cc. 12 di azoto ($H_0 = 726,351$ $t \equiv 18°$), ossia gr. 0,013338.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{20}H_{17}N_2O$
	I	II	
Carbonio	80,56	—	80,53
Idrogeno	4,95	—	4,69
Azoto	—	9,20	9,39

Alla riduzione l'etere metilico del β-naftilazoβnaftol si scinde in β-naftilamina (P. F· 112°) e in etere metilico dell'1-amido-2-naftol, il quale fonde a 53° e dà in soluzione acquosa la nota colorazione azzurra con cloruro ferrico, e inoltre precipita in giallo con bicromato potassico.

Torino, Istituto Chimico della R. Università. — Maggio 1912.

Sul comportamento anodico dell' Uranio.

Memoria di U. SBORGI.

Nel 1898 Hittorf (1) stabilì che il cromo sottoposto all'azione della corrente anodica passa in soluzione sotto determinate condizioni come ione bivalente, sotto altre determinate condizioni come ione esavalente. Passa in soluzione come ione bivalente in certi elettroliti (cloruri, bromuri etc.), come ione esavalente in altri (solfati, nitrati etc.) in certi elettroliti passa come ione cromoso solo se la densità di corrente è al disotto di certi valori (chè innalzando la densità di corrente vi passa invece come acido cromico): in certi altri comunque

(1) Zeitschr f. phys. Ch. 25, 729 (1898) e 30. 480 (1899).

si innalzi questa densità perdura il modo bivalente di soluzione e non è possibile in alcun modo pervenire alla soluzione esavalente. La temperatura ha grande influenza nel senso che l' inalzamento di essa provoca o favorisce la soluzione bivalente. In altre parole, a differenza di quanto avviene per una quantità di metalli (p. e. lo zinco, il cadmio etc.) per i quali — qualunque sia l'elettrolita, la dentità di corrente e la temperatura — si ha soluzione quantitativa sotto una valenza costante. per il cromo esiste un'influenza di questi tre fattori [1] nel modo e nel senso prima accennato. A tutto questo si riconnette poi il fatto che il cromo metallico sposta il catione di un elettrolita in cui venga immerso quando l'anione sia per esempio il Cl': non sposta più lo stesso catione quando l'anione sia per esempio lo $NO^{3'}$.

Ora esperienze molto anteriori a quelle di Hittorf stesso [2] avevano stabilito che altri metalli e tra questi principalmente il ferro presentano fenomeni che a prima vista sembrarono soltanto analoghi ma che poi si rivelarono sostanzialmente identici a quelli constatati per il cromo.

Anche il ferro cioè il quale è capace in determinate condizioni di sciogliersi anodicamente come ione bivalente, in altre determinate condizioni (influiscono anche qui la dentisà di corrente, l'elettrolita impiegato e la temperatura) cessa questo modo di soluzione.

Mentre però per il cromo alla soluzione bivalente si sostituisce la esavalente, per il ferro questo non avviene, chè il ferro anodo non si scioglie più affatto o quasi affatto e la corrente provoca ora sviluppo di ossigeno come a un anodo p. e. di platino.

Inoltre si ha anche per il ferro che la capacità che esso presenta di spostare un dato catione da un elettrolita in cui venga immerso è influenzata dalla qualità dell'anione e dalla sua concentrazione e anzi fu proprio questo di tutti i fenomeni sopra accennati il primo che venne osservato [3] e ad esso si dette il nome di passività del ferro.

(1) L'elettrolita influisce si può dire esclusivamente - salvo eccezioni - per il suo anione.

(2) Zeitschr. f. phys. Ch. 34.385 (1900).

(3) James Keir. Phil. Trans. 80. 359 (1790) Bergmann. Dissertat. divers. phlogist. qnant. Metals. Wetzlar. - Schweigger's Journ, 49, 470 (1826): 50,80, 29, 56,200

Il nome si estese poi a indicare un complesso di fenomeni e questi fenomeni si riscontrarono per molti metalli.

La letteratura in proposito è ormai così estesa ed i fatti sperimentali sono stati così ripetutamente descritti che sarebbe assai lungo e del resto superfluo — soffermarsi qui a considerarli partitamente. Stimo tuttavia opportuno di ricordarli per sommi capi perchè questo spiega lo scopo del presente lavoro e i mezzi di indagine in esso seguiti.

Ci sono dunque due grandi categorie di metalli: quelli (come lo zinco, il cadmio etc.) che sottoposti alle corrente anodica si sciolgono quantitativamente secondo una valenza costante e quelli (come il ferro ed il cromo) che in date condizioni si sciolgono secondo una certa valenza, in altre o si sciolgono secondo valenza diversa dalla prima o non si sciolgono affatto. Questi ultimi sono i metalli passivabili. Giova notare però che ci sono anche alcuni metalli che in certi elettroliti per azione della corrente si coprono subito visibilmente di uno strato insolubile (per esempio il piombo elettrolizzato in acido solforico) e la soluzione anche per questi metalli o varia o cessa. Ma qui la causa che impedisce il disciogliersi è manifesta e non è dubbia. Non così per i metalli passivabili: i metalli passivabili durante lo stato di non solubilità anodica (per es. il ferro anodo a a cui si svolge ossigeno) o di solubilità secondo la valenza alta (per es. il cromo anodo che dà acido cromico) si mantengono lucidissimi e non è costatabile la presenza di uno strato su di essi. Si ha anzi il fatto inverso che metalli passivabili coperti artificialmente di uno strato di ossido in elettroliti adatti si sciolgono quantitativamente sotto la valenza propria del loro stato « attivo ».

Ora molti fenomeni simili a quello citato del piombo in acido solforico sono stati descritti come fenomeni di passività e non lo sono, appunto perchè la causa del cessare della soluzione in questi casi è manifesta essendo essa dovuta allo stratificarsi sull'anodo di un composto insolubile la cui formazione è perfettamente spiegabile dati i prodotti dell'elettrolisi, mentre questo — come ho già detto — non si ha — o per lo meno non si ha manifestamente — nel caso dei fenomeni tipici di passività.

Tutto questo per quanto riguarda la solubilità anodica. È ora ovvio che alle anomalie nella solubilità facciano riscontro anomalie nei valori del potenziale.

I metalli come lo zinco, il cadmio etc. presentano un potenziale costante in presenza di un dato elettrolita, qualunque sia il modo col quale sono tratttati prima o durante l'immersione nell'elettrolita stesso. I metalli passivabili invece possono presentare tutta una serie di potenziali diversi a seconda del trattamento subito e precisamente presentano potenziali relativamente più positivi (1) se sono stati prima in contatto più o meno lungo con liquidi detti appunto attivanti, o se sono stati scaldati o più ancora se sono stati sottoposti alcun tempo alla corrente catodica: presentano potenziali relativamente più negativi se posti prima a contatto di mezzi passivanti o se polarizzati per alcun tempo anodicamente. Sia il potenziale più positivo che il più negativo possibili non sono mai potenziali di equilibrio, cioè essi persistono solo nelle condizioni in cui e da cui sono stati generati: cessando queste, essi variano più o meno rapidamente fino ad assumere un valore sensibilmente costante.

Il potenziale dei metalli passivabili quando essi sono stati alcun tempo nell'aria non è mai il più positivo possibile: è un pò più basso (Luftpotential).

È chiaro che con questa possibilità di spostamento del potenziale e quindi della posizione del metallo nella serie delle tensioni elettriche sta in relazione intima il fatto già accennato della attitudine che il metallo ha in certi elettroliti e non ha in altri a spostare un dato catione da un elettrolita in cui venga immerso. Caratteristica è poi la forma della curva di polarizzazione anodica che si ottiene per i metalli passivabili. Se si fa passare una corrente attraverso una cella il cui anodo sia un metallo non passivabile (p. e. lo zinco) e se a intervalli si aumenta regolarmente la tensione applicata alla cella, si trova che la intensità di corrente cresce regolarmente e che il potenziale del metallo anodo varia anch'esso regolarmente col crescere della tensione applicata. Cosicchè se si riportano su due ordinate ortogonali la tensione applicata (o la intensità di corrente) e il potenziale del metallo la curva che si ottiene non presenta alcuna irregolarità o discontinuità.

Se si eseguiscono le stesse misure e gli stessi diagrammi per un

(1) Per segno del potenziale intendo quello della soluzione.

(1) W. Muthmann e F. Fraunberger — Sitzungsberich. der Math.-phys. Klasse. der Kgl. Bayer. Akad. der Wissensch. Bd. 34 fasc. , 2 pag. 201 (1904).

metallo che si passiva, si riscontra [1] invece che giunta la tensione applicata alla cella (e quindi la densità della corrente polarizzante) ad un certo valore, la intensità di questa corrente cade d'improvviso ai valori di una corrente residua e il potenziale del metallo precipita a valori anormalmente negativi. Continuando a innalzare la tensione esterna questi fenomeni perdurano finchè non si sia raggiunto un potenziale a cui è possibile un nuovo fenomeno anodico, per esempio la scarica dell'anione o lo sciogliersi del metallo secondo una valenza diversa dalla prima: da questo punto in poi la corrente ricomincia a salire ed il potenziale a variare regolarmente coll'aumentare della tensione esterna applicata alla cella.

È evidente che tutti i fatti fin qui descritti piuttosto che fenomeni diversi tra loro, sono aspetti diversi di un solo fenomeno, quello che è stato chiamato passività.

Ora assai presto si vide che la passività è una caratteristica di molti metalli. Ho già detto del cromo e del ferro [2]. Il nichel è anche esso passivabile [3], nello stesso modo del ferro con sviluppo di ossigeno. Il cobalto era stato descritto come un metallo passivabile: esperienze di Byers [4] mostrarono che esso non lo è in modo caratteristico: tuttavia in particolari condizioni e in speciali elettroliti si riscontrano anche per esso delle deviazioni dalla soluzione quantitativa dello stato attivo e si hanno alternanze tra lo stato attivo e il passivo. Questo per quanto riguarda il gruppo del ferro. Dell'8° gruppo poi è stato descritto anche il platino come metallo passivo, nel senso che esso si presenta abitualmente in questo stato, mentre in particolari condizioni si può riscontrare un comportamento attivo [5]. Qualcosa di simile si ha anche per l'iridio ed il palladio. L'oro può essere anch'esso passivo [6], ma non rientra nei casi tipici di passività.

(1) Fredenhagen — Zeitschr. f: phys. Ch. 63, 1 (1908).

(2) Hittorf. loc. cit. Heathcoate, Z. ph. Ch. 37, 368 (1901). J. Soc. Chem. Ind. 26, 899 (1907). Finkelstein, Z. phys. Ch. 39, 91 (1902). Ostwald ibid. 35, 03, 204 (1900). Brauer Ib. 38, 441 (1901). Mugdan, Z. Elektroch. 9, 442 (1903) ecc. ecc.

(3) Le Blanc e Levi. Boltzmann's Festschrift, 1904, pag. 183-195.

(4) Journal of the Amer. Chem. Society, vol. 30, n. 11 (1908), pag. 1718.

(5) Margules. Wied. Ann. 65, 629; 66, 540 (1898). R. Ruer, Zeitsch. phys. Ch., 44, 81 (1903). Zeitsch. El. 9, 235 — 1905 pag. 10-12 — 1905 Pag. 661 e seg. — 1908, pag. 309.

(6) Coehn und C. L. Jacobsen, Zeits. f. anorg. Chemie, vol. 55 (1907), pag. 321-355.

Per altri metalli (argento, piombo, magnesio, rame, manganese ecc.) sono stati descritti fenomeni di passività: ma non si tratta in complesso di un vero e caratteristico comportamento passivo.

Del sesto gruppo, oltre il cromo, furono studiati anche il molibdeno ed il wolframio. Il molibdeno presenta anche esso come il ferro il nichel, il cobalto e il cromo il fenomeno della spostabilità del potenziale (1): quanto al modo di soluzione anodica essa avviene in tutti gli elettroliti con valenza sei (2). Il wolframio (3) in certe condizioni si scioglie colla valenza sei: in altre e nel maggior numero dei casi non si scioglie affatto.

Del quinto gruppo sono stati studiati per quanto riguarda la spostabilità del potenziale il vanadio e il niobio ed essa è stata riscontrata nell'uno e nell'altro (4). Quanto al modo di soluzione anodica è stato esperimentato solo il vanadio (5): esso si scioglie sotto la valenza 4 in tutti gli elettroliti: in potassa colla valenza 5.

Mi sembrò perciò interessante studiare il comportamento anodico dell'uranio data la sua posizione nel sistema periodico. L'uranio come omologo superiore del cromo era stato preconizzato come un metallo passivabile. Misure di Muthmann e Fraunberger stabilirono invece che la spostabilità del potenziale, che è un indizio, se non una caratteristica, dei fenomeni di passività, non si riscontra nè punto nè poco per l'uranio a differenza di quanto si ha per i suoi omologhi inferiori. Le esperienze che sto per descrivere confermano questo resultato.

L'uranio da me adoperato era preparato col metodo Moissan: conteneva sempre del carbonio e dell'azoto: non mi fu possibile avere dell'uranio puro. Malgrado questo non rinunciai ad eseguire le esperienze perchè le ricerche di L. Marino sul molibdeno, quelle di Le Blanc e Byers sul Wolframio dimostrano che il comportamento elettrolitico di questi metalli impuri per carburo non differisce di solito sostanzialmente da quello del metallo puro. Inoltre ebbi luogo di constatare ben presto che campioni di uranio provenienti da diverse ditte

(1) Muthmann e Fraunberger, loc. cit.
(2) Marino, Gazz. chim. ital., 35, p. II, (1905) pag. 1 e seg.
(3) Le Blanc e Byers, Zeitschr. f. phys. Ch.
(4) Muthmann e Fraunberger, loc. cit.
(5) Gazz. chim. ital., voi. 34. p. I (1904).

e contenenti diverse quantità di impurezza presentavano all'incirca lo stesso comportamento nel modo che dirò dopo.

Comunque le conclusioni del presente lavoro sono subordinate alla condizione ora detta.

Come fu più volte riscontrato nelle elettrolisi di altri metalli impuri per carburo anche l'uranio anodo si copriva di uno strato bruno il quale peraltro non impediva il passaggio della corrente: inoltre più o meno presto l'elettrodo si sgretolava dando una polvere bruna e talvolta delle vere scagliette solide. I blocchetti di uranio che servirono per le varie esperienze erano in generale assai piccoli (frazioni di cm^3) e irregolari: presentavano talvolta delle cavità.

Tutto questo rendeva addirittura impossibile calcolare esattamente la densità di corrente ed io riporterò solo la intensità di corrente di ciascuna elettrolisi. Però si deve notare che raramente la superficie elettrolizzata raggiungeva 1 cm^2: assai spesso era molto minore, senza contare che l'anodo si copriva per molta parte di scagliette dell'aspetto del carbone che a lungo andare si staccavano (era specialmente da queste che si sviluppava gas). Con tutta probabilità questo diminuiva ancora la superficie elettroliticamente reagente, portando la densità di corrente a valori altissimi. Del resto parlerò dopo della influenza delle densità di corrente.

I blocchetti vennero generalmente limati, smerigliati e lavati accuratamente: debbo però dire che si ottennero gli stessi risultati sia da blocchetti nuovi, sia da blocchetti già elettrolizzati in un elettrolita qualunque anche se coperti della patina bruna. Il blocchetto metallico veniva posto in cima ad un tubicino di vetro e fermato tutto intorno con ceralacca; nell'interno si poneva del mercurio e in questo si immergeva il filo che conduceva la corrente. Il tubicino di vetro dalla parte che sosteneva il metallo veniva piegato verso l'alto, a uncino. Lo spazio anodico era costituito da un piccolo recipiente qualche volta chiuso (per le ragioni che dirò dopo) e per mezzo di un sifone comunicava con un vasetto poroso posto in un altro recipiente il quale costituiva lo spazio catodico. Il catodo era una lamina di platino. Nello spazio anodico si agitava con una corrente di gas o di aria. Si adoprò la corrente stradale: nel circuito veniva intercalato un amperometro ed un voltametro ad argento: la cella elettrolitica era in connessione con un voltmetro. In alcune elettrolisi che indicherò dopo si pesò l'anodo prima e dopo l'espe-

rienza. La pesata dopo l'esperienza avveniva così. L'anodo estratto dal liquido veniva lavato con acqua distillata: l'acqua asportava delle particelle brune che si raccoglievano su filtro tarato e pure sullo stesso filtro si raccoglieva la sgretolatura caduta sul fondo del recipiente anodico. Si pesava poi il filtro posto seccato in stufa. L'elettrodo veniva asciugato con carta da filtro, posto in un essiccatore a cloruro di calcio e finalmente pesato. In ogni modo ritenni più sicura la determinazione nel liquido dell'uranio disciolto e questa determinazione fu eseguita sempre. Fu tenuto il metodo di Abeligoff [1]. Il liquido dell'elettrolisi veniva addizionato di cloruro ammonico e neutralizzato con ammoniaca, poi precipitato all'ebollizione con ossido di mercurio. Per alcuni elettroliti il liquido prima di subire questo trattamento veniva evaporato a secco e ripreso ripetutamente con acido cloridrico. Si pesava poi il precipitato come U^3O^8 e talvolta per controllo come UO^2.

In una prima serie di esperienze eseguite con uranio Kahlbaum molto impuro per carbonio (7-8 %) si osservava oltre allo sgretolamento dell'anodo uno sviluppo di gas che si dimostrò essere costituito in gran parte o tutto da anidride carbonica. Questo sviluppo di gas non mancò quasi mai nemmeno cogli altri campioni di uranio (di Erba, di Schuchardt, di Merck) ma si ridusse ad una quantità minima: nel primo caso invece non si poteva trascurare. Fu perciò determinata l'anidride carbonica svolgentesi. A questo scopo il liquido anodico prima dell'esperienza veniva bollito e poi lasciato freddare nel recipiente anodico chiuso, in presenza di aria priva di anidride carbonica.

Il recipiente anodico era chiuso da un tappo a tre fori. Per uno di questi passava la branca *a* del sifone in comunicazione collo spazio catodico. Per un altro foro un tubo di vetro *b* pescante nel liquido anodico: attraverso questo tubo passava aria priva di anidride carbonica.

(1) Zeitsch. f. anal. Ch. 26, 602 (1887).

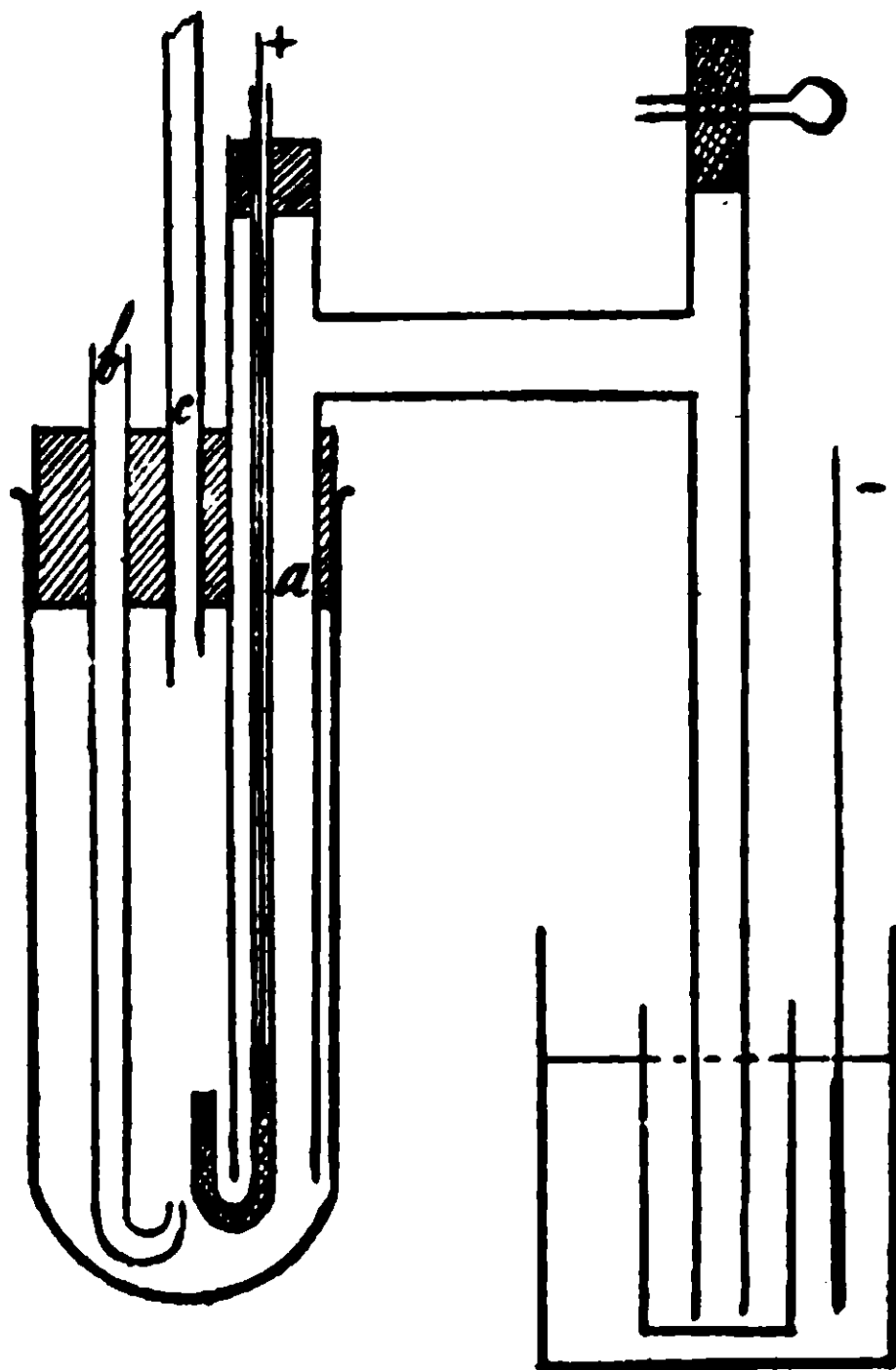



FIG. I[a]

Per il terzo foro pure un tubo di vetro *c* connesso con un refrigerante, con tubi a cloruro di calcio, con bolle a potassa e con un aspiratore. L'anodo era posto nel tubo *a* ed era sorretto da un tappo che chiudeva in alto il tubo *a* stesso. Il blocchetto di uranio era fissato sull'estremità fatta ad uncino uscente in basso dal tubo *a*, cosicchè esso poteva esser posto in modo che i prodotti gassosi dell'elettrolisi si raccogliessero nell'atmosfera sovrastante al liquido anodico e da qui venissero aspirati attraverso gli appareechi di assorbimento. Alla fine di ogni elettrolisi senza aprire affatto il recipiente si ritirava l'anodo dentro il tubo *a* in modo da sottrarlo al contatto del liquido, si faceva poi scendere una gran parte del liquido del sifone aprendo per un momento la pinza *p* e si scaldava per un certo tempo il liquido quasi all'ebollizione: frattanto veniva aspirata (questo anche durante l'elettrolisi) aria priva di anidride carbonica: poi si pesavano le bolle di Geissler.

I resultati ottenuti furono i seguenti:

In acido solforico e solfati — In una esperienza in acido solforico $^n/_{10}$, Uranio di Kahlbaum, Intensità di corr. 0,015 amp., Temperatura ambiente (circa 25°), si ebbero i seguenti risultati:

Uranio disciolto 0,0792 (per pesata elettrodo).

Uranio $^1/_6$ calcol. 0,1145 (Ag deposto 0,3108).

Uranio $^1/_4$ calcol. 0.1634.

Fu determinata l'anidride carbonica svoltasi e si trovò CO^2 0,0083.

Se si calcola la quantità di corrente impiegata ad ossidare il C a CO^2 e l'uranio rispondente a questa quantità di corrente si trova

Calcolando come U $^1/_6$ 0,030

» » U $^1/_4$ 0,044.

Per cui si avrebbe in totale:

Uranio disciolto nel primo caso 0,1122

» » » secondo » 0,1232.

In una seconda esperienza in solfato sodico $^n/_{10}$, Uranio di Kahlbaum, Int. di corr. 0,024, Temp. amb., si trovò:

U $^1/_6$ calcol. 0,1707 (Ag dep. 0,4634)

U $^1/_4$ calcol, 0,2560.

Uranio disciolto 0,1139 (per pesata elettrodo e per determinazione nel liquido).

Anidride carbonica 0,0150.

U $^1/_6$ rispondente a CO^2 0,0542

U $^1/_4$ » » » 0,0812

Quindi in totale:

Nel primo caso uranio 0,1680

Nel secondo » » 0,1951

Queste esperienze ed un'altra in nitrati che citerò dopo sembrerebbero indicare con abbastanza concordanza una solubilità secondo la valenza 6, il che è in disaccordo con tutte le altre esperienze che sto per citare. Se questa solubilità, secondo la valenza 6, sia dovuta ad un'influenza della grande quantità di carbonio, o se non si tratti piuttosto di una concordanza casuale dovuta alle difficoltà connesse colla determinazione nei vari prodotti di elettrolisi, disagevole non solo ma di necessità anche incompleta (perchè certo oltre la soluzione dell'uranio e lo svolgersi di CO^2 si aveva in queste elettrolisi in anioni ossigenati formazione di altri composti di ossidazione del Carbonio come indicava la colorazione bruna del liquido anodico) non saprei de-

ciderlo anche perchè mi venne a mancare e non potei avere di nuovo uranio di Kahlbaum.

In una terza esperienza in solfato sodico $^{n}/_{5}$. Uranio di Erba. Intens. di corrente 0,023. Temp. amb. i risultati ottenuti furono i seguenti:

U $^{1}/_{4}$ calcolato 0,330 (Ag deposto 0,6025)
U $^{1}/_{6}$ » 0,22
Uranio disciolto 0,29 (per determinazione nel liquido).

Si svolgeva all'elettrodo qualche bolla di gas, probabilmente anidride carbonica, ma data la piccola quantità non fu eseguita la determinazione. Questo però può spiegare i 0,04 gr. di uranio mancanti alla quantità teorica calcolata come uranio $^{1}/_{4}$. Basta osservare che pochi milligrammi di CO^{2} risponderebbero come corrente consumata all'uranio mancante. Del resto quando si osservi che l'uranio disciolto supera non solo quello calcolato come $^{1}/_{6}$ ma anche quello calcolato come $^{1}/_{5}$ (gr. 0,264) mentre d'altra parte è presumibile che i risultati siano in meno e non in più del calcolato teoricamente, si può concludere che la soluzione avviene secondo la valenza 4.

In una quarta esperienza in acido solforico $^{n}/_{10}$. Uranio Schuchardt. Int. di corr. 0,01. Temp. ambiente si ebbe:

U $^{1}/_{4}$ calcolato 0,1547 (Ag dep. 0,2799)
U $^{1}/_{6}$ » 0,1032
Uranio disciolto 0,1568 (per determinazione nel liquido).

Qui si ha concordanza completa per U. $^{1}/_{4}$; lo sviluppo di gas fu addirittura trascurabile (forse oltrechè per la qualità dell'uranio anche per la piccola intensità di corrente [1]).

Acido nitrico e nitrati — In una prima esperienza a cui ho accennato in nitrato potass. $^{n}/_{10}$. Uranio Kahlbaum. Int. di corr. 0,01. Temp. amb. si ebbe:

U $^{1}/_{4}$ calcolato 0,1329 (Ag deposto 0,2406)
U $^{1}/_{6}$ » 0,0886
Uranio trovato 0,0687 per determ. nel liquido
» » 0,066 per perdita peso elettrodo
CO^{2} » 0,0052 colla quale calcolata nel solito modo come U $^{1}/_{6}$ si avrebbe in totale uranio disciolto 0,0856.

[1] L'aumento dell'intensità di corrente provocava sempre un aumento di sviluppo di gas specialmente per una via indiretta: l'anodo cioè si sgretolava più rapidamente e per una maggior parte della superficie, la quale si copriva di scagliette dell'aspetto di carbone e di qui si sviluppava più fortemente gas.

Anche qui come si vede siamo assai vicini a U $^1/_6$ e vale qui l'osservazione fatta a proposito delle elettrolisi in solfati con uranio Kahlbaum.

In una seconda esperienza in nitrato potassio $^n/_{10}$. Uranio Erba. Int. di corr. 0,021. Temp. amb. si ebbe:

U $^1/_4$ calcol. 0,2777 (Ag dep. 0,5018).

U $^1/_6$ calcol. 0,1851

Uranio trov. 0,254 (per det. nel liq.).

In una terza esperienza in nitrato potassico $^n/_1$. Uranio Merck. Int. di corr. 0,03. Temp. amb.:

U $^1/_4$ calcol. 0,2866 (Ag dep. 0,5187)

U $^1/_6$ calcol. 0,1911

Uranio trov. 0,2211 (per determ. nel liquido).

In una quarta esperienza in acido nitrico $^n/_{10}$. Uranio Schuchardt. Int. di corr. 0,01 temp. amb.:

U $^1/_4$ calcol. 0,1707 (Ag dep. 0,3090).

U $^1/_6$ » 0,1138.

Uranio trovato 0,1759 (per det. nel liquido).

Collo stesso blocchetto di uranio smerigliato e lavato in HNO $^n/_{10}$.

Int. di corr. 0,026 temp. ambiente si aveva:

U $^1/_4$ calc. 0,1890 (Ag dep. 0,3420.

U $^1/_6$ » 0,126.

Uranio trovato 0,2255 (per determin. nel liquido).

Può darsi che l'eccesso di uranio disciolto sia dovuto ad un attacco chimico sulla superficie metallica diversa dalla prima: la cosa è tanto più notevole in quanto la densità di corrente in confronto a quella dell'esperienza precedente era più che triplicata, perchè il blocchetto si era molto impiccolito.

Acido cloridrico e cloruri. — In una prima elettrolisi in cloruro sodico $^n/_{10}$ uranio Kahlbaum.

Int. di corr. 0,014 si ebbe:

U $^1/_4$ calcol. 0,0791 (Ag dep. 0,1431).

U $^1/_6$ » 0,0572.

Uranio trovato 0,0365 (perdita peso elettrodo).

Fu determinata anche l'anidride carbonica e se si calcola come al solito in U $^1/_4$ e in U $^1/_6$ si trova, nel primo caso, in totale uranio 0,0645: nel secondo 0,0796.

Questa esperienza indica che la soluzione avviene come U $^1/_4$

tuttavia va considerato che questo si ha solo se si computa la anidride carbonica, per cui i resultati non sarebbero da ritenersi come decisivi se non fossero confermati da tutte le esperienze seguenti. Lo stesso vale per le due esperienze che riporto ora:

In NaCl $^{n}/_{10}$ uranio Kahlbaum.

Int. di corr. 0,016 temp. amb.

U $^{1}/_{4}$ calc. 0,09218.

Uranio trov. in totale 0,0884.

In NaCl $^{n}/_{10}$ uranio Kahlbaum.

Int. di corr. 0,01 temp. amb.

U $^{1}/_{4}$ calcol. 0,090.

Ur. trovato in totale 0,089.

In una quarta esperienza pure in NaCl $^{n}/_{10}$ uranio Kahlbaum. Int. di corr. 0,01 temp. ambiente si ebbero resultati concordanti con i precedenti ed essendosi lo sviluppo di gas ridotto ad una quantità minima non rimane dubbio alcuno sui resultati stessi. Si ebbe:

U $^{1}/_{4}$ calcol, 0,0715 (Ag dep. 0,1296).

U $^{1}/_{6}$ » 0,0477.

Uranio trovato 0,0685 (per perdita peso elettrodo).

Uranio trovato 0,0694 (per determinazione nel liquido).

In questa esperienza ed in altre ebbi luogo di notare che se si metteva intorno all'elettrodo un tubicino di vetro in modo da impedire un rapido rinnovamento del liquido, questo si colorava intensamente in verde, mentre di solito il liquido di tutta la cella assumeva durante l'elettrolisi una colorazione gialla.

Devo aggiungero che se l'aria che aveva gorgogliato nella cella si faceva passare su carta da filtro imbevuta di ioduro potassio e salda di amido non si aveva allatto colorazione: non si svolgeva cioè nemmeno una traccia di cloro.

Finalmente in una 6ª elettrolisi con uranio di Kahlbaum pure in NaCl $^{n}/_{10}$. Int. di corrente 0,01 si ebbe:

U $^{1}/_{4}$ calcol. 0,1746 (Ag dep. 0,3154).

U $^{1}/_{6}$ » 0,1462.

Uranio trovato 0,162 (per det. nel liquido).

Si ebbe un piccolo sviluppo di CO^2 sicchè calcolando nel solito modo si avrebbe in totale uranio 0,1635.

L'esperienza è concludente in quanto già la quantità di uranio disciolto a prescindere dal CO^2 si avvicina a U $^{1}/_{4}$ teorico.

Con altri campioni di uranio poi i resultati furono i seguenti:

In KCl $^n/_{10}$ uranio Merck.

Int. di corr. 0,021 temp. amb.

U $^1/_4$ calcolato 0,327 (Ag dep. 0,5930).

U $^1/_6$ » 0,218.

Uranio trovato 0,2874 (per determinazion. nel liquido).

In HCl $^n/_{10}$ uranio Schuchardt.

Int. di corr. 0,017 temp. amb.

U $^1/_4$ calcol. 0,1710 (Ag dep. 0,3095).

U $^1/_4$ » 0,114.

Uranio trovato 0,1700 (per determ. nel liquido).

Bromuri. — In molte elettrolisi in bromuri eseguite con diversi campioni del metallo non riuscii ad avere resultati sempre concordanti, in ogni modo si ebbe sempre soluzione del metallo, talvolta con colorazione desisamente verde.

In una elettrolisi con uranio Schuchardt in NaBr $^n/_{10}$ Int. di corrente 0,01 temp. amb. si ebbe:

U $^1/_4$ calcol. 0,1343.

U $^1/_6$ » 0,0895.

Uranio trovato 0,1181 (per determ. nel liquido).

Si era svolto un po' di gas.

In un'altra con uranio Erba per 0,1430 U $^1/_4$ calcol. ebbi 0,1018 trovato.

Ioduri — Ebbi con tutti i campioni di uranio liberazione di iodio e quantità variabili di metallo in soluzione: analogo comportamento hanno — come è noto — gli omologhi inferiori dell'uranio.

Acetati — In un'elettrolisi con uranio Erba a intens. di corrente 0,015 ebbi per 0,2051 U $^1/_4$ calcol., 0,1495 trovato. Con uranio Schuchardt in acetato sodico $^n/_{10}$.

U $^1/_4$ calcol. 0,16.

U $^1/_6$ calcol. 0,1072.

Uranio trovato 0,1378 (per determinaz. nel liquido).

In una elettrolisi in *Clorato* potassico $^n/_{10}$. Int. di corrente 0,017 osservai il deporsi di uno strato giallastro sull'anodo, ma questo non impediva la soluzione: anzi sciogliendo poi in acido diluito anche lo strato giallo, il reddito in uranio superava il calcolato per la valenza 4.

In *fosfati* e in *alcali* invece l'anodo si copriva di uno strato gial-

lognolo e la corrente si abbassava enormemente. Se però si asportava meccanicamente il precipitato a mano a mano che si formava, la corrente risaliva al valore primitivo.

Per le esperienze in alcali di cui riporto sotto i risultati il blocchetto di uranio veniva tenuto da una pinzetta di platino la quale naturalmente non toccava affatto il liquido oppure si metteva come al solito il metallo in cima ad un tubicino di vetro fissandovelo con paraffina invece che con ceralacca. Fu eseguita una elettrolisi anche facendo rotare rapidamente l'anodo per veder di evitare il formarsi dello strato, ma inutilmente. Unico modo di condurre a termine la esperienza fu quello di asportare il precipitato. Questo si scioglieva poi in acido cloridrico diluitissimo incapace di attaccare l'uranio metallico e la sgretolatura e nella soluzione cloridrica veniva determinato nel solito modo l'uranio.

In alcune esperienze in NaOH e in KOH ebbi valori molto bassi, qualche volta inferiori anche ad uranio $^1/_6$. Ma in altre constatai quantitativamente la valenza 4. Con tutta probabilità nei primi casi avveniva cbe lo strato formatosi, non subito asportato, impediva l'ulteriore passaggio del metallo nell'elettrolita, mentre negli altri casi si era riusciti ad allontanare questa causa di errore. Così in una elettrolisi in NaOH $^n/_{10}$ a 0,005 amp. l'Ur.$^1/_4$ calcolato fu 0,0434: trovato 0,04121.

In un'altra pure in NaOH $^n/_{10}$ a 0,01-0,016 amp., U $^1/_4$ calcol. 0,1038 trovato 0,1072.

È chiaro tuttavia che in queste elettrolisi in alcali non si può a rigore parlare di solubilità anodica, poichè veramente la soluzione viene impedita dallo stratificarsi del precipitato.

Tutte le elettrolisi su riportate in tutti gli elettroliti adoperati a varie intensità di corrente e con vari campioni del metallo indicano concordemente che la valenza secondo la quale il metallo si scioglie è la valenza 4. In alcuni casi i valori trovati sono — è vero — intermedi tra la valenza 4 e la 5, ma se si considera che si tratta di metallo non puro e che il fenomeno anodico è di necessità anche per questo complicato, come indica specialmente lo svolgersi di gas, se si considera inoltre che bastano milligrammi di gas svolto per consumare quantità di corrente rispondenti a centigrammi di metallo disciolto, si capisce come si debbano di necessità verificare degli scarti dai valori teorici e come questi scarti debbano essere in meno

in confronto al calcolato. E giova del resto notare a questo proposito che si trova in tutti i casi disciolto più metallo di quanto risponde alla valenza 5.

Quanto all'influenza della densità di corrente ho già notato come, data l'irregolarità delle superfici metalliche, fosse assai difficile determinarne il preciso valore per ogni elettrolisi: per questo è stata riportata sempre l'intensità e non la densità di corrente.

Tuttavia i valori della densità furono certamente in alcune elettrolisi altissimi, nonostante le piccole intensità di corrente, che si tennero di proposito piccole per evitare un troppo grande sgretolamento del metallo. Riporto ora sotto una esperienza in cui la densità di corrente fu press'a poco determinata. Essa ammontava a circa 7-8 amp. per $dm.^2$. L'elettrolisi era in nitrato potassico $^n/_1$ e la temperatura 0^0. Furono così riunite le condizioni più adatte per il passivamento e cioè alta densità di corrente, alta concentrazione di un anione di solito passivante, bassa temperatura (quest'ultima condizione era particolarmente interessante, data l'ipotesi di Hollis [1] che esista una specie di temperatura critica per il passivamento). I resultati ottenuti in questa elettrolisi furono i seguenti:

$U'/_4$ calcolato 0,2641 (Ag dep. 0,4780).
$U'/_6$ » 0,1761.
Uranio trovato 0,2113 (per determinazione nel liquido).

Si ebbe sviluppo di gas. Il risultato coincide press'a poco con quello ottenuto in NO^3K $^n/_1$ a densità di corrente più bassa e a temperatura ambiente (circa 25^0).

Dal complesso di tutte le esperienze — sempre avuto riguardo al fatto che il fenomeno anodico è qui complicato dalla presenza delle impurezze del metallo — si può dunque concludere che la valenza sotto la quale esso si scioglie è la valenza 4. Come ho già messo in rilievo nel principio della presente Nota, la conclusione tratta dalle risultanze sperimentali è strettamente subordinata all'ipotesi che il comportamento elettrolitico del metallo impuro per carburo non differisca sostanzialmente dal comportamento del metallo puro: ho già detto le ragioni di questa ipotesi. Tuttavia mi riserbo di controllarne il valore nel presente caso, se mi sia possibile di avere a disposizione dell'uranio purissimo.

(1) Hollis. Proc. Cambr Phyl. Soc., 12, 462.

Per quanto riguarda la passivabilità del metallo studiato, i risultati ottenuti concordano colle misure di potenziale di Muthmann e Traunberger e sono confermati dalle seguenti esperienze di polarizzazione anodica.

Come ho già detto io non avevo a disposizione dell'uranio puro: quindi i valori del potenziale da me osservati non hanno alcun valore assoluto. Nelle curve di polarizzazione però quello che interessa non è il vatore assoluto, ma il modo di variazione del potenziale col variare della tensione esterna. Tuttavia anche questa variazione non è — per quanto si può presumere a priori — di necessità uguale a quella che presenterebbe il metallo puro. Ma una volta ammesso che il comportamento, per quanto riguarda la solubilità anodica, non sia nei due casi sostanzialmente diverso, non deve essere sostanzialmente diversa neppure la curva di polarizzazione: in particolare essa deve o non deve presentare la discontinuità caratteristica a seconda che si è o no in presenza di fenomeni di passività.

Il metodo adoperato nelle misure fu il seguente. Alla cella costituita da uno dei soliti anodi di uranio già descritti e da un catodo di platino immersi nell'elettrolita da sperimentare (senza diaframma) veniva applicata una forza elettromotrice che si derivava da un ponte gli estremi del quale erano in connessione con accumulatori. Un millivoltmetro inserito tra i morsetti della cella indicava la f. e. m. applicata che si poteva variare a piacere per mezzo del tasto mobile del ponte. Di fronte all'uranio anodo pescava l'estremità di un sifone: l'altra estremità di questo era immersa in un piccolo recipiente (contenente lo stesso elettrolita della cella) e qui era immersa la branca di un elettrodo decinormale. Si adoperò il metodo di compensazione: come strumento a zero serviva un elettrometro capillare. Nel circuito della cella era inserito un milliamperometro (in una prima serie di esperienze si era inserito invece di un milliamperometro un galvanometro, ma dopochè fu constatato che la corrente non scendeva mai a valori minimi si sostituì il milliamperometro).

La misura veniva effettuata così. Non appena applicata la f. e. m. voluta, si leggeva la intensità di corrente e poi subito e rapidamente si effettuava la misura per il potenziale: le due osservazioni si ripetevano dopo un minuto o due, poi di nuovo dopo un altro po' di tempo e così per tre o quattro, o se occorreva per più volte. Quando

le ultime letture coincidevano si considerava raggiunto l'equilibrio del potenziale alla tensione esterna applicata.

Nelle tabelle riporto le letture eseguite di tempo in tempo per ogni valore della tensione esterna: nella costruzione delle curve prendo — come naturale — il valore di equilibrio del potenziale.

TABELLA I.

Uranio Erba — Elettrolita H^2SO^4 $^n/_{10}$.

Tempo in ore e min.	Tensione in Volts	Intensità in Amp.	Potenziale (Elettrodo H = O)
0h 0'	0	0	— 0,387
» 5'	0	0	0,387
» 5'	0,10	0,0015	
» 6'	»	»	0,451
» 8'	»	»	0,457
» 10'	»	»	0,461
» 10'	0,20	0,003	
» 12'	»	»	0,473
» 13'	»	»	0,470
» 14'	»	0,00275	0,468
» 17'	»	»	0,560
» 18'	»	»	oscillante
» 20'	»	»	»
» 25'	»	»	intorno a — 0,461
» 25'	0,30	0,00375	0,474
» 27'	»	»	0,470
» 30'	»	»	0,519
» 32'	»	»	0,519
» 33'	0,40	0,00475	0,530
» 35'	»	»	0,529
» 36'	0,50	0,00575	0,534
» 38'	»	»	0,525
» 40'	»	»	0,474
» 43'	»	»	0,523
» 44'	»	»	0,523
» 45'	»	»	0,523

Tempo in ore e min.	Tensione in Volta	Intensità in Amp.	Potenziale (Elettrodo H = O)
» 45'	0,60	0,0075	
» 46'	»	»	— 0,538
» 48'	»	»	0,490
» 50'	»	»	0,491
» 53'	»	»	0,534
» 54'	0,70	0,0085	
» 55'	»	»	0,587
» 57'	»	»	0,587
1h 0'	»	»	0,587
» 0'	0,80	0,011	0,651
» 5'	»	»	0,651
1h 5'	0,90	0,0125	
» 10'	»	»	0,690
» 11'	»	»	0,690
» 12'	1,00	0,015	0,765
» 16'	»	»	0,765
» 17'	1,10	0,0175	0,835
» 20'	»	»	0,835
» 22'	1,20	0,020	0,915
» 25'	»	»	0,915
» 27'	»	»	0.915
» 27'	1,30	0,024	0,987
» 30'	»	»	0,987
» 32'	»	»	0,987
» 32'	1,40	0,0275	1,059
» 33'	»	»	1.029
» 37'	»	»	1,029
» 39'	»	»	1,029
» 40'	1,20	0,0195	0,819
» 42'	»	»	0,849
» 45'	»	»	0.855
» 45'	1,00	0,0135	0,703
» 47'	»	»	0,703
» 50'	»	»	0,703
» 50'	0,80	0,009	0,573
» 53'	»	»	0,567

Tempo in ore e min.	Tensione in Volta	Intensità in Ampère	Potenziale (Elettrodo a H = O)
» 55'	»	»	- 0,567
» 55'	0,60	0,006	0,488
» 58'	»	»	0,488
2h 0'	»	»	0,488
» 0'	0,40	0,004	0,469
» 3'	»	»	0,465
» 5'	»	»	0,465

TABELLA II.

Lo stesso uranio dell'elettrolisi precedente smerigliato e lavato. Elettrolita quello rimasto dalla esperienza I.

Tempo in ore e min.	Tensione in Volta	Intensità in Ampère	Potenziale (Elettrodo a H = O)
0h 0'	0	0	— 0,383
» 0'	0,10	0,001	0,429
» 4'	»	»	0,428
» 6'	»	»	0,426
» 6'	0,20	0,0025	0,461
» 10'	»	»	0,457
» 10'	0,30	0,0035	0,459
» 15'	»	»	0,459
» 15'	0.40	0,0045	0,466
» 17'	»	»	0,463
» 20'	»	»	0,463
» 20'	0,50	0,0055	0,476
» 23'	»	»	0,471
» 26'	»	»	0,466
» 26'	0,60	0,0065	0,474
» 29'	»	»	0,474
» 31'	»	»	0,474
» 31'	0,70	0,0075 +	0,505
» 33'	»	»	0,505
» 35'	»	»	0,505
» 35'	0,80	0,010	0,571
» 38'	»	»	0,571
» 40'	»	»	0,571

Tempo in ore e min.	Tensione in Volta	Intensità in Ampère	Potenziale (Elettrodo a H = O)
0h 40'	0,90	0,012	
» 43'	»	»	— 0,639
» 45'	»	»	0,639
» 45'	1,00	0,0145	0,707
» 47'	»	»	0,693
» 50'	»	»	0,693
» 50'	1,10	0,016 +	
» 53'	»	»	0,760
» 55'	»	»	0,763
» 55'	1,20	0.019	
» 56'	»	»	0,833
» 58'	»	»	0,834
1h 0'	»	»	0,834
» 0'	1,30	0,0215	0,897
» 15'	»	»	0,923
» 15'	1,40	0,0245	1,029
» 18'	»	»	1,029
» 20'	»	»	1,029
» 20'	1,50	0,0270	1,097
» 23'	»	»	1,200
» 25'	»	0,0265	1,097
» 25'	1,60	0,030	
» 27'	»	»	1,169
» 29'	»	»	1,200
» 30'	»	»	1,169
» 30'	1,70	0,033	1,241
» 34'	»	»	1,241
» 35'	»	»	1,241
» 35'	1,80	0,036 +	1,334
» 38'	»	»	1,321
» 40'	»	»	1,321
» 40'	1,90	0,040	1,414
» 43'	»	»	1,410
» 45'	»	»	1,410
1h 45'	2,00	0,043	1,493
» 48'	»	»	1,489
» 50'	»	»	1,489

Tempo in ore e min.	Tensione in Volta	Intensità in Ampère	Potenziale (Elettrodo a H = O)
1h 55'	»	»	diminuito grandemente
» 55'	1,80	0,032	— 1,239
2h 0'	»	»	»
» 0'	1,60	0,026	1,084
» 2'	»	»	1,085
» 5'	»	»	1,086
» 5'	1,40	0,020	0,919
» 10'	»	»	0,915
» 12'	»	»	0,934
» 13'	1,20	0,0145	0,773
» 15'	»	»	0,777
» 18'	»	»	0,777
» 18'	1,00	0,011	0,641
» 22'	»	»	0,631
» 23'	»	»	0,630
» 23'	0,80	0,0075	0,519
» 26'	»	»	0,513
» 29'	»	»	0,512
» 30'	»	»	0,509
» 31'	»	»	0,509
» 31'	0,60	0,0055	0,457
» 35'	»	»	0,457
» 36'	»	»	0,457
» 36'	0,40	0,0035	0,416
» 40'	»	»	0,420
» 41'	»	»	0,420
» 41'	0,20	0,002	0,420
» 48'	»	»	0,416
» 50'	»	»	0,416
» 51'	»	»	0,420
» 51'	0	0,	0,345
» 55'	»	»	0,354
» 59'	»	»	0,360
3h 2'	»	»	0,362
» 32'	»	»	0,371
» 35'	»	»	0,367

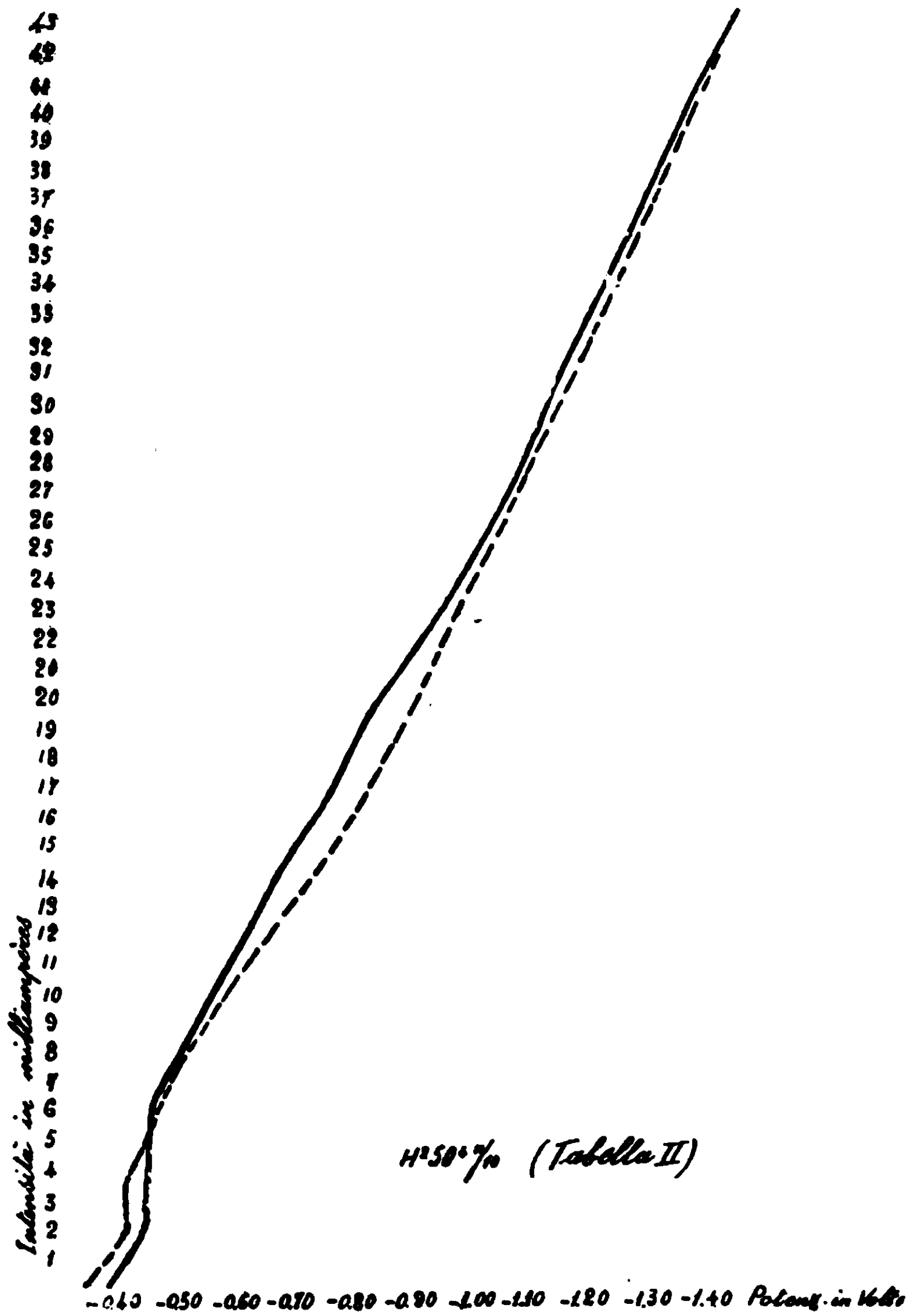



TABELLA III.

Uranio Erba. Elettrolita HCl $^n/_{10}$.

Tempo in ore e min.	Tensione in Volta	Intensità in Ampère	Potenziale (Elettrodo a H = O)
0h 0'	0	0	— 0,336
» 30'	0	0	0,344
» 40'	0	0	0,344
» 40'	0,10	0,001	
» 43'	»	»	0,364
» 45'	»	»	0,366
» 48'	»	»	0,366
» 48'	0,20	0,002	
» 50'	»	»	0,415
» 55'	»	»	0,415
» 55'	0,30	0,003	0,479
» 58'	»	»	0,469
Ih 0'	»	»	0,463
» 5'	»	»	0,460
» 10'	»	»	0,458
» 14'	»	»	0,454
» 18'	»	»	0,454
» 18'	0,40	0,004	
» 20'	»	»	0,501
» 23'	»	»	0,488
» 28'	»	»	0,485
» 31'	»	»	0,488
» 35'	»	»	0,488
» 35'	0,50	0,005	0,524
» 37'	»	»	0,520
» 40'	»	»	0,520
» 44'	»	»	0,520
» 44'	0,60	0,006 +	— 0,556
» 46'	»	»	0,556
» 48'	»	»	0,550
» 48'	0,70	0,007 +	0,585
» 50'	»	»	0,583

Tempo in ore e min.	Tensione in Volta	Intensità in Ampère	Potenziale (Elettrodo a H = O)
1h 55'	»	»	— 0,580
» 56'	0,80	0,0085	0,626
» 59'	»	»	0,622
2h 2'	»	»	0,622
» 2'	0,90	0,0095 +	
» 9'	»	»	0,679
» 14'	»	0,0010	0,667
» 20'	»	»	0,650
» 24'	»	»	0,667
» 25'	»	»	0,671
» 26'	»	»	0,671
» 26'	1,00	0,011	
» 27'	»	»	0,693
» 32'	»	»	0,712
» 40'	»	»	0,728
» 43'	»	»	0,677
» 45'	»	»	0,692
» 50'	»	»	0,690
3h 0'	»	»	0,692
» 0'	1,10	0,0135	0,704
» 10'	»	»	0,749
» 12'	»	»	0,745
» 17'	»	0,014	0,724
» 22'	»	0,0135	0,753
» 22'	1,20	0,016	0,798
» 30'	»	0,018	0,723
» 38'	»	0,016	0,808
» 45'	»	0,0165	0,753
» 48'	»	»	0,795
» 50'	»	»	0,795
» 50'	1.30	0.019	
» 52'	»	»	0.831
» 54'	»	»	0,827
» 57'	»	»	0,829
4h 25'	1.50	0.024	0,919
» 25'	1.30	0.019	0,772
» 30'	»	»	0,772

Tempo in ore e min.	Tensione in Volta	Intensità in Ampère	Potenziale (Elettrodo a H = O)
4h 30'	1.00	0.0125	— 0,565
» 35'	»	0.0115	0,587
» 37'	»	»	0,602
» 42'	»	»	0,602
» 42'	0.70	0.0075	0,483
» 50'	»	»	0,489
» 50'	0.40	0.0045	0,381
» 53'	»	»	0,388
» 58'	»	»	0,397
5h 2'	»	»	0,399
» 2'	0.10	0.0005	
» 5'	»	»	0,301
» 10'	»	»	0,297
» 13'	»	»	0,297
» 13'	0	»	
» 15'	0	»	0,293
» 21'	0	»	0,293
Il giorno dopo	0	»	0,320

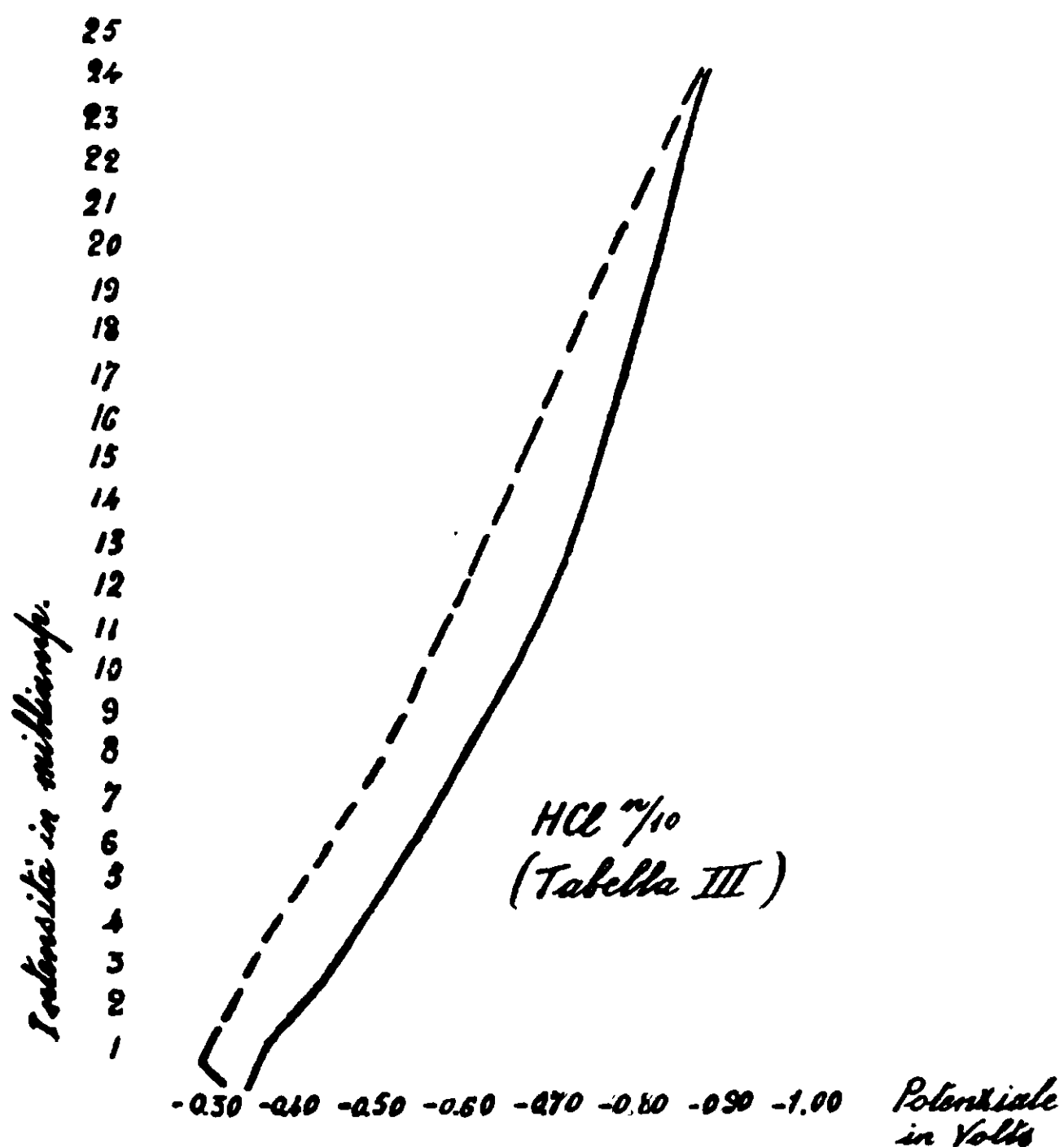



FIG. 3. *(curva 2)*

Tabella IV

HNO_3 $^n/_{10}$. Uranio Erba già usato in altre esperienze, smerigliato

Tempo in ore e min.	Tensione in Volta	Intensità in Ampère	Potenziale (Elettrodo a H = O)
14h 0'	0	0	— 0,342
» 15'	0.10	0.001	0,391
» 17'	»	»	0,391
» 20'	»	»	0,391
» 20'	0.30	0.004	
» 24'	»	»	0,513
» 27'	»	»	0,514
» 27'	0.50	0.006	
« 28'	»	»	0,582
» 32'	»	»	0,576
» 34'	»	»	0,576
» 35'	0.70	0.0075	
» 36'	»	»	0,632
» 38'	»	»	0,632
» 40'	»	»	0,632
» 40'	0.90	0.0095	
» 43'	»	»	0,747
» 46'	»	»	0,747
» 51'	»	»	0,747
» 51'	1.10	0.013	
» 53'	»	»	0,891
» 56'	»	»	0,891
15h 0'	»	»	0,891
» 0'	1,30	0,019	
» 1'	»	»	1,055
» 3'	»	»	1,055
» 6'	»	»	1,055
» 6'	1,50	0,025	
» 8'	»	»	1,200
» 10'	»	»	1,202
» 10'	1,70	0,0295	
» 12'	»	»	1,363
» 15'	»	»	1,356
» 17'	»	»	1,363

Tempo in ore e min.	Tensione in Volta	Intensità in Ampère	Potenziale (Elettrodo a H = O)
15h 22'	1,70	0,0295	— 1,367
» 22'	1,90	0,034	
» 24'	»	»	1,527
» 27'	»	»	1,530
» 27'	2,10	0,039	1,681
» 32'	»	»	1,692
» 35'	»	»	1,692
» 35'	2,30	0,044	
» 36'	»	»	1,842
» 40'	»	»	1,858
» 42'	»	»	1,860
» 42'	2,00	0,032	
» 44'	»	»	1,599
» 45'	»	»	1,589
» 47'	»	»	1,583
» 50'	»	»	1,576
» 52'	»	»	1,568
» 55'	»	»	1,568
» 55'	1.70	0,023	
» 57'	»	»	1,285
16h 1'	»	»	1,285
» 3'	»	»	1,285
» 3'	1,40	0,016	
» 4'	»	»	1,018
» 7'	»	»	1,030
» 10'	»	»	1,030
» 10'	1,10	0,011	0,814
» 15'	»	»	0,808
» 18'	»	»	0,812
» 18'	0,80	0 ,0085	0,541
» 25'	»	»	0,545
» 25'	0,50	0,005	
» 27'	»	»	0,455
» 28'	»	»	0,459
» 30'	»	»	0,467
» 32'	0,50	0,005	0,467
» 32'	»	»	

Tempo in ore e min.	Tensione in Volts	Intensità in Ampère	Potenziale (Elettrodo a H = O)
16h 33'	0,20	0,002	— 0,418
» 34'	»	»	0,432
» 36'	»	»	0,434
» 39'	»	»	0,434
» 39'	0	0	
» 40'	0	0	0,368
» 43'	0	0	0,397
» 50'	0	0	0,397
Il giorno dopo	0	0	0,407

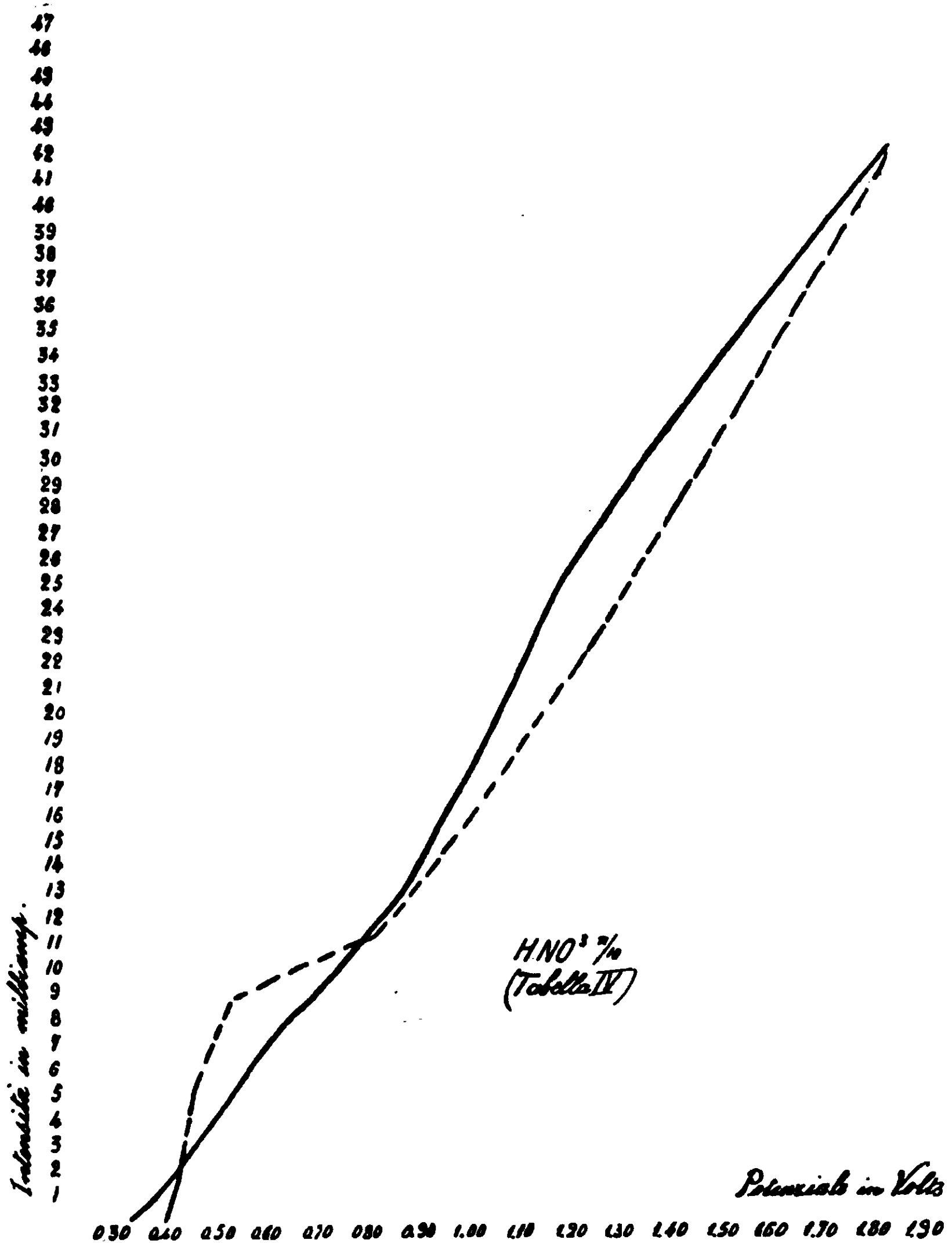



FIG. 4. *(curva 3)*

Oltre le esperienze di polarizzazione qui riportate ne furono eseguite molte altre con diversi campioni di uranio.

I risultati furono sostanzialmente gli stessi, tantochè stimo inutile riferirli partitamente.

Tutti i fatti sperimentali permettono dunque di concludere che l'uranio a differenza di alcuni dei suoi omologhi inferiori non è un metallo passivabile.

Pisa — Istituto di Chimica generale della R. Università.

Sul calcolo di alcune esperienze di diffusione

Nota di O. SCARPA.

(Giunta il 18 marzo 1912).

In una nota precedente [1] ho riportato alcuni risultati numerici ottenuti applicando l'equazione che risolve il problema di diffusione presentato nell'apparecchio di Buscaglioni e Purgotti e di Vanzetti, nella ipotesi in cui il precipitato si inizi allorquando la concentrazione del prodotto della reazione (formatosi nello stato colloidale) abbia raggiunto il limite di stabilità del sospensoide; e ho fatto rilevare la notevole concordanza fra i valori così calcolati e quelli ottenuti sperimentalmente dal Vanzetti, naturalmente entro ai limiti che concedono gli errori sperimentali fortuiti e quelli caratteristici del metodo, nonchè l'imperfetta applicabilità delle leggi teoriche.

Nel calcolo da me allora eseguito si poteva ritenere, tuttavia, come elemento di incertezza la scelta dei valori dei coefficienti di diffusione in esso impiegati; e infatti (come ho rilevato fin dalla prima nota) [2] mentre la teoria della diffusione li ammette costanti al variare della concentrazione, essi variano in realtà di quantità notevolissime, e, disgraziatamente, non sono sempre eguali per i diversi sperimentatori.

Cosicchè si potrebbe, a prima vista, dubitare che la concordanza da me trovata fosse dovuta, in tutto o in parte, alla scelta dei valori dei coefficienti adoperati.

(1) Gazzetta Chimica, gennaio 1911. Nota seconda.
(2) Nuovo Cimento, settembre 1910.

Tale supposizione, e la deduzione che ne segue (relativa alla validità della equazione da me dedotta) non reggono però a una critica spassionata, poichè la prova che la detta equazione soddisfa *in sostanza* e non in apparenza alle esperienze del Vanzetti è data non soltanto dal fatto che alcuni valori calcolati (dell'ascissa alla quale si inizia la formazione del precipitato) sono assai prossimi agli sperimentali; ma specialmente da quello che essa dimostra come tali valori debbono variare al variare delle concentrazioni delle soluzioni estreme (mentre ciò non dovrebbe avvenire secondo la equazione proposta dal Vanzetti) (1), e per di più conduce a calcolare tali variazioni in modo da verificare qualitativamente e quantitativamente quelle sperimentali.

Essendo però ritornato sull'argomento, ho voluto togliere ogni causa di dubbio al proposito, dimostrando che la suddetta concordanza, e specialmente l'ultimo fatto ora citato, sussistono non solo assumendo i valori dei coefficienti di diffusione adoperati nel calcolo primitivo, ma una qualunque delle serie di risultati che, per le diverse concentrazioni, furono ottenuti dai vari sperimentatori. E ciò tanto meglio quanto più essi sono accreditabili.

La maggiore incertezza nei valori dei coefficienti di diffusione, relativi ai casi da me esaminati, si ha per il nitrato di argento.

Per l'acido cloridrico e per i cloruri di sodio, di potassio e di litio esistono infatti quelli assegnati dalle accuratissime misure di Ohölm (2), sulla cui attendibilità non si può avere oggidì, più alcun dubbio.

Per il nitrato di argento esistono invece esperienze non ancora decisive e cioè quelle di Kawalky (3), di Thowert (4), di Morse e Pierce (5), e alcune vecchie misure dello Scheffer (6).

Dovendo scegliere, sono però da escludere senz'altro i valori trovati da Morse e Pierce (che sono infatti i più discordanti) poichè

(1) Cioè la $x = l \dfrac{K_1}{K_1 + K_2}$. Confronta: Rendiconti Lincei, Vol. XVIII, 1909, pag. 232 in nota.

(2) Zeit. Phys. Chem. L.

(3) Wied. Ann. LII, 1894.

(4) Ann. de Chim et Phys XXVI, 1902.

(5) Zeit. Phys. Ch. XLV. 1903.

(6) Zeit. Phys. Ch. II, 1888.

essi furono ottenuti indirettamente, e in base a un'ipotesi (del prodotto di metastabilità) che fin'ora non ha alcun fondamento teorico o sperimentale (¹).

E che sieno errati, lo dimostra con evidenza anche il fatto che essi sorpassano notevolmente (di circa il 20 per cento) non solo tutti gli altri sperimentali, ma fin'anco i teorici (dedotti con la equazione di Nernst :

$$K = 0{,}04485 \frac{uv}{u+v}\left(1 + 0{,}0034\,(t - 18)\right)$$

che essendo validi per soluzioni diluitissime dovrebbero avere in tal caso il valore più elevato. Mentre, d'altro canto, essendo quelli di Morse e Pierce ricavati da esperienze con soluzioni in gelatina, essi dovrebbero risultare minori (o al massimo eguali) a quelli in acqua pura (²)

Le misure di Thowert furono invece condotte con rigorosi concetti fisici e sono estese a un largo campo di concentrazione; e avendone ridotto i risultati alla temperatura di 28° mediante la nota equazione di Nernst (³):

$$K_{18} = \frac{Kt}{i + 0{,}026\,(t - 18)}$$

ho ottenuto i seguenti valori il cui andamento è meravigliosamente regolare.

Concentrazione molecolare	K (cm²/ giorno) a 18° c.
0,02	1,22
0,10	1,16
0,90	1,04
3,90	0,63

(¹) **Confronta quanto ho scritto in: Nuovo Cimento giugno 1911 e marzo 1912; e vedi pure in: Rothmund, Löslickeit und Löslickeitbeinflussung - pag. 9, 2° capolinea ecc.**

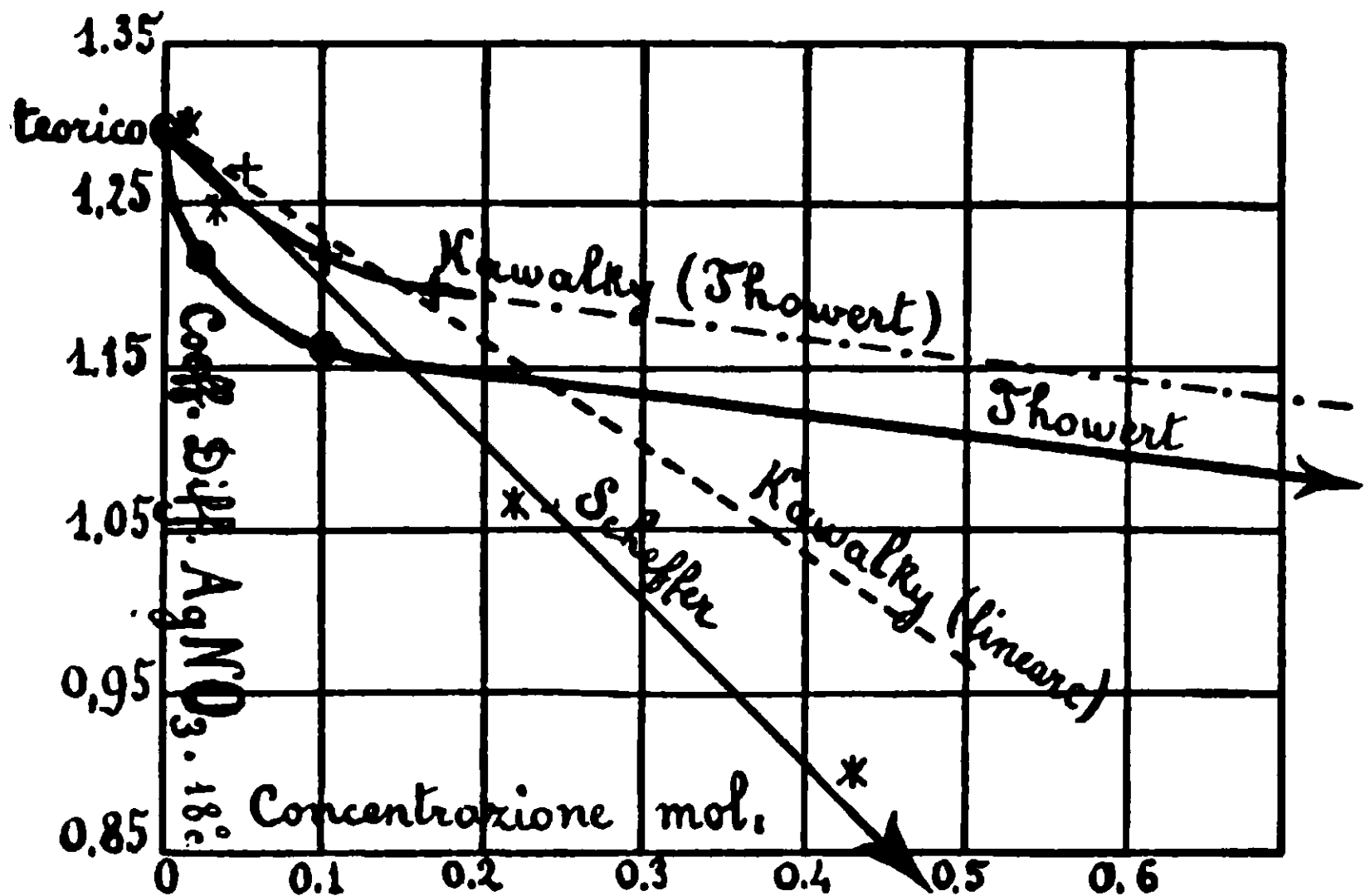
(²) **Ciò è dimostrato da tutte le vecchie esperienze e pur dalle più recenti di Rolla (Rendiconti Lincei XX, 1911).**

(³) **Da non confondersi con quella precedentemente citata. Vedi in: Zeit. Phys. Ch. 2, 1888, pag. 622.**

Le esperienze di Kawalky, pur assai accurate, furono eseguite adoperando un apparecchio simile a quello che ha dato all'Ohölm così eccellenti risultati, e, poichè risultano da ricerche analitiche dirette, danno un maggiore affidamento anche per i valori assoluti.

Ma disgraziatamente, come dimostra la presente tabella, esse comprendono un assai piccolo intervallo di concentrazione.

Concentrazione molecolare	K (cm^2/ giorno) a 18^0 c.
0,051	1,28
0,102	1,22
0,174	1,20

Osservando la grafica del loro andamento, appare tuttavia come esso possa ben accordarsi (specialmente per le ultime due) con quello trovato da Thowert; e perciò, onde potermene servire per lo studio attuale, ne ho eseguita la estrapolazione seguendo la legge da questi ottenuta (vedi figura: linea tratto-punto).

Ma, per un maggiore scrupolo, ne ho pur eseguito graficamente la più semplice estrapolazione lineare (vedi figura: linea punteggiata)

intersecando con una retta i tre risultati sperimentali, e assumendo come valore limite (per la concentrazione zero) quello teorico di Nernst.

In quanto alle misure di Scheffer, è poi da osservare che in causa della loro data, della loro irregolarità (vedi figura), e del fatto che deviando da tutte le altre condurrebbero a una legge di variazione con la concentrazione insolitamente rapida e quindi improbabile, ne risulta assai piccolo il peso, specialmente per le maggiori concentrazioni.

I loro risultati sono i seguenti:

Concentrazione molecolare	K (cm^2/ giorno) a 18° c.
0,0135	1,30
0,0297	1,25
0,220	1,07
0,133	0,90
0,475	0,82

Disegnando le curve relative a tutte queste serie di esperienze, ho quindi ricavato per le concentrazioni nel nitrato di argento usate dal Vanzetti i seguenti valori ([1]) che poi ho adottati per i calcoli:

([1]) I numeri riportati fra parentesi, si riferiscono ai risultati delle estrapolazioni.

Concentrazione molecolare	K a 18^0 c. (cm^2/ giorno)				
	Thovert	Kawalky estrap. secondo Th.	Kawalky estrap. lin.	Scheffer	Teorico
0	—	—	—	—	1,30
0,118	1,16	1,21	1,21	1,18	—
0,29	1,13	(1,18)	(1,10)	1,01	—
0,42	1,11	(1,16)	(1,02)	0,89	-
0,88	1,05	(1,10)	—	—	—
1,09	1,03	(1,08)	—	—	—
1,68	0,93	(0,98)	—	—	-

Per i coefficienti di diffusione dell'acido cloridrico e dei cloruri alcalini ho adottato invece unicamente i seguenti valori ricavati per interpolazione grafica da quelli ben sicuri di Ohölm:

Sostanza	Concentrazione	K a 18° (cm.²/ giorno)
HCl	3,30	2,35
»	0,85	2,20
NaCl	2,82	1,06
»	1,45	1,07
»	0,41	1,08
KCl	3,10	1,34
»	1,20	1,33
»	0,67	1,34
LiCl	5,49	0,97
»	2,56	0,93
»	1,68	0,92

Ricordo inoltre che per i calcoli dell'ascissa alla quale si forma il precipitato ho usato l'equazione (¹):

$$x = l \frac{\eta_1 \sqrt{K_1}}{\eta_1 \sqrt{K_1} + \eta_2 \sqrt{K_2}}$$

ove K_1 e K_2 sono rispettivamente i coefficienti di diffusione delle soluzioni disposte alle estremità del tubo, alle ascisse $x = 0$ e $x = 10$ cm.; e che le quantità η si ricavano applicando successivamente alle due soluzioni la equazione:

(¹) O. Scarpa. Nuovo Cimento, settembre 1910 e Gazzetta chimica. Gennaio 1911.

$$c = C \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta_i} e^{-\eta^2} d\eta \right)$$

nella quale C indica la concentrazione della rispettiva soluzione alla bocca del tubo, e c il valore della concentrazione che essa deve acquistare nel tubo alla ascissa x, perchè ivi sia raggiunto il limite di stabilità o di metastabilità del prodotto della reazione. Cioè la quantità che ho sempre indicata con la lettera γ.

Si devono perciò calcolare anzitutto le quantità:

$$A_1 = \frac{C_1 - \gamma}{C_1}$$

$$A_2 = \frac{C_2 - \gamma}{C_2}$$

che assegnano i valori di:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta$$

per le due soluzioni, e poi cercare nelle tabelle del suddetto integrale [1], i valori degli argomenti η_1 e η_2 corrispondenti ai suoi valori A_1 e A_2.

Così operando ho ottenuto i seguenti valori delle x che riporto in confronto con quelli dedotti sperimentalmente dal Vanzetti [2]:

HCl [3]. . . . $\gamma = 2{,}10^{-2}$

Concentrazione molecolare	x sperimentale (mm.)	x calcolato con i dati di:				x da me calcolato precedentemente [4]
		Thowert	Kawalky (Thow.)	Kawalky (lineare)	Scheffer	
3,30	**66,0**	**66,6**	**66,0**	67,5	69,0	67,0
0,85	**70,1**	**69,6**	**69,0**	69,0	69,4	69,0

[1] O. Scarpa. Nuovo Cimento, settembre 1910. — Bertrand. Calcul des Probabilités. Paris, 1889, p. 329.

[2] Loco citato.

[3] Non riporto i valori relativi alla maggiore concentrazione sperimentata dal Vanzetti, poichè è assurdo voler ad essa (9, 9 n.!) applicare le leggi teoriche.

[4] per $\gamma = 10^{-2}$.

NaCl . . . . $\gamma = 2{,}10^{-2}$

C	x sperimentale (mm.)	x calcolato dai dati di: Thowert	Kawalky (Thow.)	Kawalky (lineare)	Scheffer	x da me calcolato precedentemente
2,82	54,2	54,3	53,8	—	—	53,0
1,45	58,2	54,8	54,3	55,9	57,6	55,0
0,41	63,7	58,2	57,8	57,8	58,0	60,0
			NaCl . . . . $\gamma = 5{,}10^{-2}$			
2,82	54,2	—	54,7	—	—	—
1,45	58,2	—	56,7	—	—	—
0,41	63,7	—	64,7	—	—	—
			KCl . . . . $\gamma = 2{,}10^{-2}$			
3,38	54,4	55,6	55,0	—	—	53,5
1,21	56,5	57,0	56,4	57,0	59,6	56,0
0,81	57,7	57,3	56,8	57,7	58,7	56, 0
			LiCl . . . . $\gamma = 2{,}10^{-2}$			
5,49	55,0	—	54,6	—	—	—
2,56	59,1	—	54,7	—	—	—
1,68	61,1	—	55,2	—	—	—
			LiCl . . . . $\gamma = 5{,}10^{-2}$			
5,49	55,0	56,6	56,8	—	—	—
2,56	59,1	58,0	57,4	58,8	—	—
1,68	61,1	59,2	58,6	59,5	—	—

Osservando i risultati riportati in queste tabelle, e tenendo conto:

1. Degli errori caratteristici del metodo sperimentale [1], e dei fortuiti, per cui i risultati delle esperienze non hanno certamente una approssimazione maggione di un millimetro.

2. Della approssimazione con cui è noto il valore del limite di metastabilità (γ) del sospensoide, per cui il valore $5{,}10^{-2}$ assegnato dal Lottermoser [2] per la reazione fra nitrato di argento e cloruri alcalini è da considerarsi come caratterizzante soltanto il suo ordine di grandezza; e non è da meravigliarsi se quello che sarebbe a noi necessario per una miglior concordanza con i risultati sperimentali è compreso fra $5{,}10^{-2}$ e $2{,}10^{-2}$.

3. Degli errori di cui possono essere affetti i valori dei coefficienti di diffusione adottati per i calcoli malgrado la scelta accurata da me eseguita.

4. Del fatto che non appare che il Vanzetti abbia preso cure speciali per mantenere costante la temperatura, ed eguale in tutte le sue esperienze.

5. Della imperfetta applicabilità delle leggi teoriche sulla diffusione, specialmente per soluzioni molto concentrate quali sono quelle adoperate dal Vanzetti.

Risulta confermato l'accordo fra i risultati a cui conduce la teoria da me svolta e quelli sperimentali.

Ma non è da trascurare la osservazione che il miglior accordo si ottiene appunto quando si usano i coefficienti di diffusione più accreditabili (di Ohölm per l'acido cloridrico e i cloruri alcalini e di Thowert e di Kawalky-Thowert per il nitrato di argento); nonchè quella per cui esso esiste *anche per il cloruro di litio* (che tanto scartava dai calcoli del Vanzetti), e *per le soluzioni più diluite.*

E ciò è specialmente notevole in quanto è appunto a queste soluzioni che meglio si applicano le leggi fondamentali della diffusione, mentre esse erano appunto quelle che presentavano i maggiori scarti dai valori calcolati dal Vanzetti; tanto da indurlo ad ammetterne l'idrolisi.

Aggiungo ancora che non mi fu possibile di estendere i calcoli

(1) O. Scarpa. Gazz. chim. Gennaio 1911, Nota seconda.
(2) Confronta: ibid.

agli altri casi sperimentati poichè mancano per essi i dati necessari (dei coefficienti di diffusione alle diverse concentrazioni); ma che spero di poterli in seguito verificare usufruendo delle misure in corso con l'apparecchio da me ultimamente descritto (1).

Sull'altro metodo di calcolo sviluppato in una nota preliminare dello scorso anno, (2) e su alcuni singolari fenomeni che ho avuto campo di osservare mi propongo di ritornare fra breve, seguitando tutt'ora le ricerche su questo argomento.

Laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico di Napoli. Febbraio 1912.

Azione del fenilsenfolo sull'urea e sulla solfurea.

Nota di A. PIERONI.

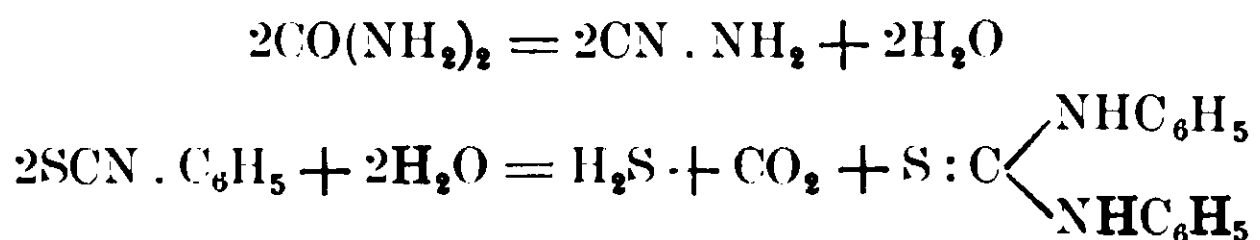
Se si scalda a fiamma diretta fenilsenfolo con urea o tiourea in quantità equimolecolari si ottengono dapprima due strati liquidi che, coll'aumentare della temperatura, si fondono insieme con sviluppo gassoso e contemporaneamente si sublima una sostanza cristallizzata in squame di lucentezza argentina. Questa sostanza cristallizzata più volte dal benzolo conserva il suo aspetto cristallino e fonde alla temperatura di 148°-150°.

Il punto di fusione e la sua composizione centesimale, come dirò poi, corrispondono a quelli della difeniltiourea.

Tentai la stessa reazione in soluzione alcoolica alla temperatura del b. m. In queste condizioni oltre al feniltiouretano che si produce tra il fenilsenfolo e l'alcool, come già il Bamberger trovò (3), si ottiene ancora la difeniltiourea. La sua formazione può spiegarsi nel modo seguente :

$$2CO(NH_2)_2 = 2CN\,.\,NH_2 + 2H_2O$$

$$2SCN\,.\,C_6H_5 + 2H_2O = H_2S + CO_2 + S:C\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$$

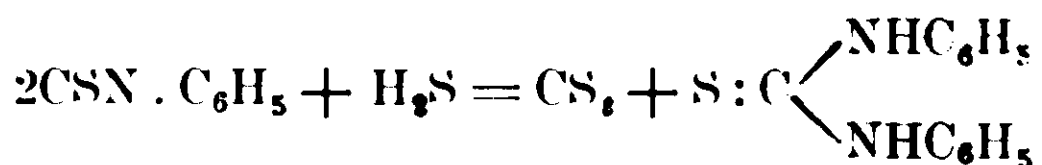
$$2CO(NH_2)_2 + 2SCNC_6H_5 = 2CN\,.\,NH_2 + H_2S + CO_2 + S:C(NHC_6H_4)_2$$

(1) Atti (rendiconti) Soc. chim. ital., novembre 1911.

(2) Su un problema diffusione (Nota IV). Rendiconti Società Chimica Italiana Vol. III. 1911 pagina 293.

(3) Ber. 15, 2164.

$$CS(NH_2)_2 = CN \cdot NH_2 + H_2S$$

$$2CSN \cdot C_6H_5 + H_2S = CS_2 + S : C \begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

$$CS(NH_2)_2 + 2SCNC_6H_5 = CN \cdot NH_2 + CS_2 + CS(NHC_6H_5)_2$$

Tanto nell'una che nell'altra reazione ho potuto constatare la formazione della cianamide. Tanto l'azione dell'acqua che quella dell'acido solfidrico sul fenilsenfolo erano conosciute.

PARTE SPERIMENTALE.

In una piccola storta gr. 6 di urea e gr. 13,52 di difenilsenfolo furono scaldati a fiamma diretta; l'urea a poco a poco fuse e si ottennero così due strati liquidi. Coll'aumentare della temperatura la superficie di separazione dei due liquidi scomparve mentre si avvertì un forte svolgimento gassoso dato dall'anidride carbonica e dall'acido solfidrico.

Continuando a scaldare, quando lo sviluppo gassoso fu cessato, cominciò a sublimare la difeniltiourea che raccolsi, lavai con acqua, seccai e cristallizzai ripetute volte dal benzolo: rendimento un grammo.

All'analisi ebbi i risultati seguenti:

I. Gr. 0,1438 di sostanza fornirono gr. 0,0657 di H_2O

» » » » » gr. 0,3587 di OO_2

II. Gr. 0,1144 di sostanza fornirono cc. 13,1 di N t° 27° B. 756.

Calcolato per $CS(NHC_6H_5)_2$		Trovato	
		I	II
C %	68,42	68,03	—
H %	5,26	5,07	—
N %	12,28	—	12,57

Operando nello stesso modo sulla tiourea si ottiene ancora una sostanza avente l'aspetto cristallino della difeniltiourea e gli stessi caratteri fisici (p. f. 148°-150°).

Per la reazione in soluzione alcoolica operai nel modo seguente: scaldai l'urea o la tiourea col fenilsenfolo in parti equimolecolari per

parecchie ore a b. m. a ricadere; il liquido così ottenuto versai in acqua; si separarono delle grosse goccie oleose che ben presto solidificarono dando una massa bianca cristallina che lavai più volte con acqua e sciolsi poi in cloroformio; dalla solùzione cloroformica filtrata separai, mediante aggiunta di etere di petrolio, una polvere bianca cristallina che feci ricristallizzare dal benzolo. Ottenni le solite lamine di aspetto argenteo fondenti a 148°-150°. All'analisi diedero i risultati seguenti:

I. Gr. 0,1392 di sostanza fornirono gr. 0,0698 di H_2O
» » » » » gr. 0,3472 di CO_2
II. Gr. 0,1383 di sostanza fornirono cc. 16 di N t° 35° B. 561.

Calcolato per $CS(NCH_6H_5)_2$		Trovato	
		I	II
C %	68,42	68,02	—
H %	5,26	5,57	—
N %	12,28	—	12,19

Mi occupo tuttora dell'argomento per verificare se la proprietà disidratante e desolfidricante che il fenilsenfolo sembra mostrare in queste reazioni la manifesta anche su altri composti.

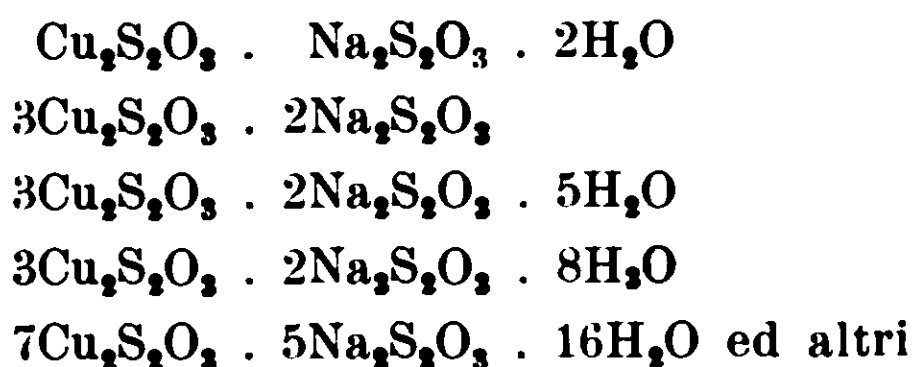
Bologna, Istituto di Chimica Farmaceutica R. Università, luglio 1912.

Combinazioni del tiosolfato rameico con alcune amine.

Nota di G. ROSSI.

È noto che, quando si tratta una soluzione di un sale rameico con una di tiosolfato sodico, avviene una riduzione e si forma tiosolfato rameoso che, a seconda delle condizioni, può cristallizzare puro o in combinazioni doppie col tiosolfato sodico.

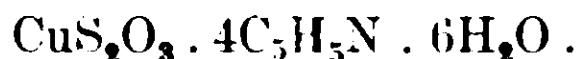
Così si possono ottenere a seconda dei casi:

$Cu_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$
$3Cu_2S_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3$
$3Cu_2S_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$
$3Cu_2S_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3 \cdot 8H_2O$
$7Cu_2S_2O_3 \cdot 5Na_2S_2O_3 \cdot 16H_2O$ ed altri

In una prima fase della reazione si forma certamente del tiosolfato rameico CuS_2O_3, ma non è possibile od almeno, è molto difficile, fermare la reazione a quel punto. Jochum [1] dice di aver ottenuto alcuni cristallini bruni, che suppose essere costituiti da CuS_2O_3, trattando una soluzione concentrata di $CuSO_4$ con poco $Na_2S_2O_3$. Io però non sono mai riuscito ad ottenere quel composto ; ad ogni modo lo stesso Jochum ammette essere difficilissimo il poter separare il CuS_2O_2 a cagione della sua grande solubilità ed in acqua ed in alcool.

È noto come alcuni sali inorganici possono cristallizzare in forma stabile combinati con amine, come ad esempio piridina, esametilentetramina ed anzi, in questo modo, si sono potuti isolare sali, che, per la loro solubilità nei diversi solventi, e per la loro instabilità, non si erano ancora ottenuti.

Partendo da questo concetto, ho tentato anch'io di isolare il tiosolfato rameico, unendolo con amine, e sono riuscito ad averlo in forma ben cristallizzata, combinato a piridina, ad anilina e ad esametilentetramina.

Con piridina si ottiene un sale azzurro cristallizzato in poliedri, che corrisponde alla seguente formola :

$$CuS_2O_3 . 4C_5H_5N . 6H_2O .$$

Con anilina, si ottiene un sale verde scuro, bene cristallizzato in cubi, di questa composizione

$$CuS_2O_3 . C_6H_5NH_2 .$$

Con esametilentetramina si ottiene un sale verde chiaro, ben cristallizzato in cubi, che corrisponde alla formola:

$$CuS_2O_3 . C_6H_{12}N_4 4H_2O .$$

PARTE SPERIMENTALE.

Tiosolfato di rame con piridina. — Ad una soluzione concentrata di acetato di rame ho aggiunto una soluzione di tiosolfato sodico al 20 %, fino ad ottenere una colorazione verde ; ho aggiunto poscia poca piridina ; dopo pochi istanti si è separata una sostanza cristallina azzurra che ho raccolto per filtrazione.

[1] Dissert. Cent. Bl. 1885 (642).

Seccata nel vuoto sopra H_2SO_4 all'analisi ha dato i seguenti risultati:

	I	II	III	IV	V	VI	Media	Calcolato per $CuS_2O_3.4C_5H_5N.6H_2O$
H %			5,60	5,52			5,56	5,34
C »			40,10	39,58			39,84	40,08
S »					10,23	10,99	10,56	10,68
Cu »	10,69	10,81					10,81	10.51
N »	8,99	9,42					9,20	9,34

Questo composto è insolubile nei comuni solventi. Trattato a caldo con HCl diluito dà solfuro di rame. È stabile all'oscuro, ma alla luce imbrunisce e dà solfuro di rame.

Rimanendo a contatto con H_2O si scompone.

Permanendo a lungo nel vuoto sopra acido solforico, perde acqua di cristallizzazione e piridina.

Tiosolfato con anilina. — Ho proceduto alla preparazione come nel caso precedente, adoperando una soluzione acquosa satura d'anilina. Ho ottenuto un precipitato cristallino verde-pomo, che, raccolto e seccato nel vuoto sopra acido solforico, ha dato all'analisi i seguenti risultati:

	I	II	III	Media	Calcolato per $CuS_2O_3.C_6H_5NH_2$
Cu %	24,42	24,13		24,27	23,61
N »			5,51	5,51	5,22

Come si vede i trovati non corrispondono molto bene con i calcolati, ma si tratta di sostanze non purificabili e non si possono pretendere dati analitici migliori.

È insolubile nei comuni solventi. Dà con HCl diluito a caldo del solfuro di rame. Trattato con H_2O si scompone.

È instabile alla luce per azione della quale finisce col dare del solfuro di rame.

Nel vuoto sopra acido solforico non varia di peso.

Tiosolfato con esametilentetramina. — Ad una soluzione di acetato rameico ho aggiunto una soluzione di esametilentetramina e tiosolfato sodico fino a raggiungere la solita colorazione verde. Ho aggiunto alcool metilico ed ho lasciato a sè il liquido per 24 ore.

Ho raccolto poscia il precipitato cristallino formatosi e l'ho seccato nel vuoto sopra H_2SO_4.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

	I	II	III	Media	Calcolato per $CuS_2O_3 . C_6H_{12}N_4 . 4H_2O$
Cu %	16,51	16,73		16,62	16,28
N »			14,21	14,21	14,47

Questa sostanza è insolubile nei comuni solventi. Si comporta coi reattivi come le precedenti, ma alla luce è più stabile e solo dopo lungo tempo finisce coll'imbrunire e dare solfuro di rame. Con H_2O si scompone meno facilmente delle precedenti.

Nel vuoto sopra acido solforico perde acqua di cristallizzazione.

Dai fatti esposti posso affermare in modo non dubbio che, nella reazione fra acetato di rame e tiosolfato sodico, si forma in una prima fase del tiosolfato rameico. Esso per la sua solubilità, non si può isolare, od almeno, riesce molto difficile il farlo, mentre, combinandolo con amine, precipita in forma determinata e stabile. Progredendo la reazione, il sale ramico vien ridotto a sale ramoso ed allora, se vi è eccesso di tiosolfato sodico, cristallizza insieme a questo in combinazioni doppie.

Bologna, Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università, 12 luglio 1912.

I solfoantimoniti ramosi

Nota di N. PARRAVANO e P. DE CESARIS.

In un lavoro precedente ([1]) abbiamo descritto il diagramma di fusione del sistema Sb_2S_3 - SnS, ed abbiamo accennato alle ricerche da noi eseguite sul sistema Sb_2S_3 - Ag_2S le quali, come quelle recentemente rese note da Jaeger, confermano i risultati già ottenuti da Pélabon.

Descriviamo in questa Nota il diagramma di stato del sistema Sb_2S_3 - Cu_2S.

In natura esistono la calcostibite, $Cu_2S \cdot Sb_2S_3$, e lo stilotipo, il cui costituente principale è l'ortosolfoantimonito ramoso $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$ ([2]). Rammelsberg ([3]) ha preparato due composti $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$ e $6Cu_2S \cdot Sb_2S_3$, e Sommerland ([4]) ne ha ottenuti tre: $Cu_2S \cdot Sb_2S_3$, $Cu_2S \cdot 2Sb_2S_3$, $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$.

Pélabon ([5]) ha studiato il comportamento termico di alcune miscele di Cu_2S e Sb_2S_3. Egli ha trovato che il punto di fusione di Sb_2S_3 viene abbassato dall'aggiunta di Cu_2S, finchè un miscuglio con l'11% di Cu_2S solidifica eutetticamente a 498°.

Sui miscugli con quantità maggiori di Cu_2S Pélabon non dice altro che essi presentano facilmente fenomeni di soprafusione nel solidificare, e che il miscuglio di composizione $Sb_2S_3 \cdot {}^3/_2\, Cu_2S$ ha una sola temperatura di solidificazione a 570°.

Per le esperienze abbiamo adoperato prodotti puri di Kahlbaum. Il solfuro ramoso conteneva un po' più di zolfo di quel che corrisponde alla formola Cu_2S: questo zolfo in eccesso lo abbiamo eliminato fondendo il solfuro e mantenendolo fuso per una mezz'ora in corrente di azoto.

Il solfuro di antimonio conteneva 71.29% di Sb e fondeva a 545°. Il solfuro ramoso dopo fusione conteneva 79.3 di Cu e fondeva a 1115°. Friedrich ([6]), che ha determinato la temperatura di fusione dei mi-

([1]) Gazz. Chim. It. *42* II (1912).
([2]) Groth-Chemi. Kryst.-Zweiter Teil, pag. 760 (1908).
([3]) Pogg. Ann. *52* 226.
([4]) Zeit. Anorg. Che. *18* 429 (1898).
([5]) C. R. *140* 1389 (1905).
([6]) Metall. *5* 50 (1908).

scugli di Cu e S nelle vicinanze immediate di Cu_2S, ha trovato per un solfuro con 79,3 di Cu 1122° come punto di fusione.

Le esperienze sono state fatte in atmosfera di azoto.

La composizione dei miscugli da 100 a 50 % di Cu_2S è stata stabilita con l'analisi. Dei miscugli con meno del 50 % di Cu_2S, i quali fondono a temperature relativamente basse, si è fatta l'analisi solo di alcuni, perchè si è trovato che le composizioni stabilite analiticamente per essi non differiscono mai più di 0,4-0,5 % da quelle che si calcolano dalle quantità dei solfuri fuse assieme.

La separazione dell'antimonio dal rame è stata fatta secondo Plato [1] attaccando il miscuglio dei solfuri con H_2SO_4 conc. e distillando l'antimonio in corrente di acido cloridrico e anidride carbonica. Il rame è stato dosato elettroliticamente, e l'antimonio è stato stabilito per differenza.

Questo metodo di separazione dell'antimonio per distillazione è comodo e dà buoni risultati, come abbiamo potuto stabilire con esperienza di controllo; solo la distillazione deve durare più a lungo di quel che dice l'autore.

I dati analitici riportati sono la media di almeno due analisi concordanti.

Nella tabella che segue sono riassunti i risultati delle esperienze.

(1) Zeit. Anorg. Ch. *68* 26 (1910).

N. d'ordine	Composizione in °/₀ in peso di Cu_2S		Temperature iniziali di solidificazione	Temperature eutettiche			Tempi di arresto eutettico in secondi		
	Stabilita analiticamente	Calcolata		I	II	III	I	II	III
1	Cu_2S		1115°						
2	89,06	—	989	558°	—	—	60"	—	—
3	83,52	—	923	572	—	—	120	—	—
4	74,98	—	810	580	—	—	180	—	—
5	66,42	—	714	590	—	—	255	—	—
6	—	60,00	—	610	—	—	285	—	—
7	58,62	—	610	—	—	—	300	—	—
8	57,76	—	610	—	—	—	—	—	—
9	56,34	—	610	—	—	—	—	—	—
10	55,71	—	610	—	—	—	—	—	—
11	54,60	—	610	—	535°	—	—	50"	—
12	52,63	—	602	—	535	—	—	60	—
13	50,27	—	592	—	532	—	—	60	—
14	47,06	—	580	—	532	—	—	105	—
15	41,90	—	564	—	530	—	—	180	—
16	—	36,66	552	—	540	—	—	390	—
17	—	33,33	548	—	542	—	—	420	—
18	32,10	—	542	—	542	—	—	450	—
19	—	28,00	540	—	—	450°	—	—	45"
20	—	25,00	540	—	—	460	—	—	90
21	—	21,00	532	—	—	468	—	—	120
22	—	16,66	515	—	—	478	—	—	180
23	—	11,00	—	—	—	490	—	—	255
24	—	8,33	500	—	—	490	—	—	225
25	—	3,33	528	—	—	474	—	—	75
26	Sb_2S_3		545						

Notevoli difficoltà ha presentato lo studio del comportamento dei miscugli tra il 60 e il 50 °/₀ di Cu_2S. Se questi miscugli si lasciano raffreddare indisturbati, essi presentano forti sopraraffreddamenti, quali li aveva già notati Pélabon. Se però si agita la massa solidifi-

cantesi, e si ha cura di seminare cristallini di un miscuglio della stessa composizione, si può evitare ogni sopraraffreddamento, e i risultati delle esperienze si possono allora utilizzare senz'altro per la costruzione del diagramma di fusione.

Con i risultati della tabella è stato costruito il diagramma di stato riprodotto nella fig. 1.

Come si vede, dalle masse fuse si originano due composti: uno è metasolfoantimonito ramoso $Cu_2S . Sb_2S_3 = 2CuSbS_2$ con 32,11 % di Cu_2S, e l'altro è ortosolfoantimonito ramoso $3Cu_2S . Sb_2S_3 = 2Cu_3SbS_3$ con 58,66 % di Cu_2S, l'uno corrispondente alla calcostibite e l'altro al costituente principale dello stilotipo.

La composizione del primo composto risulta senz'altro chiara dal diagramma. Difficile invece è stato lo stabilire la composizione dell'altro: questo è notevolmente dissociato nelle masse fuse; perciò la sua curva di fusione è pianeggiante, e un vero massimo di tempe-

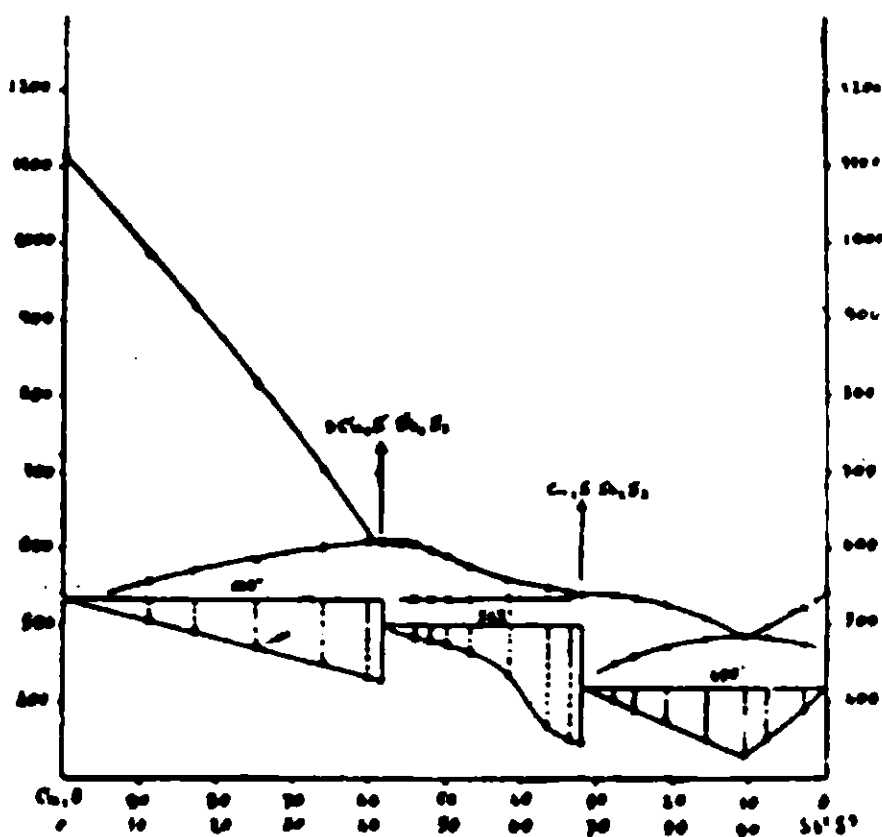



FIG. 1.

ratura non si può stabilire in essa. Sospettando che ad esso potesse spettare una formola diversa da quella deil'ortosolfoantimonito, ad es. $2Sb_2S_3.5Cu_2S$ con 54,18 % di Cu_2S, abbiamo eseguito un'altra serie di esperienze con miscugli di composizione tra il 60 e il 50 % di Cu_2S: dei miscugli di questa nuova serie la curva di raffreddamento è stata determinata due volte notando le temperature di 10° in 10°, e la composizione è stata stabilita analiticamente. Le nuove esperienze hanno però confermato che qui esiste un solo composto, e

questo è l'ortosolfoantimonito, perchè nel miscuglio con 54,6 % di Cu_2S abbiamo trovato ancora arresto eutettico a 240°.

Pélabon afferma che un miscuglio di composizione $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$ presenta due arresti, uno a 607° e un altro a 570°. Noi pure abbiamo trovato lo stesso; però agitando e seminando cristallini di miscuglio la curva di raffreddamento assume un aspetto del tutto diverso con un solo tratto orizzontale a 610° circa.

Gli arresti eutettici si manifestano a temperature tanto più basse quanto più i miscugli sono lontani dalle composizioni degli eutettici: evidentemente questo è dovuto alla cattiva conducibilità termica delle masse fuse. Fenomeni simili ha osservati Jaeger [1] nel sistema $PbS - Sb_2S_3$.

I risultati dell'analisi termica sono stati confortati con lo studio micrografico.

Riportiamo nella tavola una serie di microfotografie. Il materiale è di lavorazione molto difficile: per i miscugli nelle vicinanze immediate della composizione deil'ortosolfoantimonito ci è stato impossibile preparare superficie riproducibili.

Le figure 1 e 2 rappresentano la struttura dei miscugli che contengono da 100 a 58 % di Cu_2S. L'attacco è stato fatto con soluzione di iodio in ioduro di potassio: il solfuro ramoso vi comparisce in nero. Le figure 3, 4 e 5 rappresentano la struttura dei miscugli che contengono da 58 a 32 % di Cu_2S. L'attacco è stato fatto con soluzione diluita di cianuro di potassio: il metasolfoantimonito è il costituente chiaro. La fig. 6 riproduce la struttura dei miscugli fra il 32 e l'11 % di Cu_2 S. L'attacco è stato fatto con potassa caustica diluita; il metasolfoantimonito è il costituente chiaro.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

[1] Proceed. Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam (1911) 510.

L'ossicloruro di fosforo come solvente in crioscopia e sue applicazioni.

Nota VIII (¹) di G. ODDO ed A. MANNESSIER.

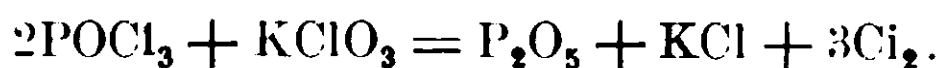
Parleremo anzitutto, il più brevemente possibile, del punto di congelamento e della costante crioscopica del solvente, in risposta alla replica di Walden (²) su questi due valori; e passeremo poi a descriverne il comportamento degli acidi, non studiato finora.

I. *Punto di congelamento del solvente assoluto e costante crioscopica.* — Walden avrebbe dovuto contrapporre dati di fatto ed esperienze ai dati tassativi ed alle esperienze chimiche precise contenuti nella nostra polemica contro di lui, nella quale gli si dimostrava che Oddo non aveva mai dato per il solvente assoluto il p. c. che gli attribuiva; e gli si dimostrava inoltre che nel ripetere la determinazione della costante egli (W.) aveva usato, senza accorgersene, sostanze che reagiscono col solvente, donde abbassamenti termici maggiori e quindi costante più elevata.

Egli invece ha preferito tergiversare, e però è venuto ad accrescere il suo torto. Sarà facile dimostrarlo.

Egli dice d'aver trovato le notizie erronee sul p. c. del solvente assoluto nel riassunto del Chem. Zentralblatts (1901), II, 159 della memoria di O. e nelle tavole di Landolt e deplora che O. non abbia pensato per molti anni a prevenirne i lettori. Niente di più inesatto.

Il riassunto del Chem. Zentralblatts riproduce fedelmente quanto descrisse O. Ivi difatti si legge: « Vf. bereitet das $POCl_3$ nach der Methode von Dervin, durch Einw. von etwas überschüssigem Kaliumchlorat auf Phosphortrichlorid, wobei sich das Ende der Rk., bezw. die B. von P_2O_5 gemäss der Gleichung:

$$2POCl_3 + KClO_3 = P_2O_5 + KCl + 3Cl_2.$$

(¹) Vedi nota precedente di G. Oddo: I, (1901) Rend. Linc. 452-458 e Gazz. chim. it. II, 138-145; II, id. 54-58 ed id. 146-151; III, id. 116-121 ed id. 151-158: IV id. 207-217 ed id. 158-170 e Bull. Soc. chim. (1901) 897-903; V. Gazz. chim. it. (1903) 427-449 (in coll. con Tealdi); e VI Zeitsc. anorg. chem. *73*, 259-269 e Gazz. chim. it. II, 212-223 (in coll. con A. Mannessier. Nota polemica con Walden).

(²) Zeitsc. anorg. chem. *74*, 310-316 (1911). Vedi inoltre sua prima Nota, ibid. *68*, 302 (1910).

am Auftreten von Chlor erkennen lässt. Man destillirt und leitet durch das ev. noch gelb gefärbte $POCl_3$ einen trockenen Lufstrom bis zur völligen Entfärbung, worauf man es noch einmal einer Dest., Kp. 107-108°, oder fraktionierten Krystallisationen unterwift, und erhält so ein bei 1,782° gut krystallisierendes Prod. ».

Nemmeno qui si dice dunque che dopo questo processo di preparazione e purificazione si creda d'aver ottenuto il solvente assoluto; si descrive soltanto il solvente che nello stato di purezza raggiunto si è reso adatto alla crioscopia; salvo che per ii caso speciale delle anidridi solforica e disolforica (Nota IV) per le quali soltanto si richiedeva la assoluta disidratazione del solvente, che O. ottenne col noto di lui metodo che gli permise la soluzione del problema.

Nel riassunto di quel lavoro contenuto nel medesimo volume dei Zentralblatts a p. 969 si legge: « um das Lösungsmittel *vollständig zu entwässern* etc. ». Dunque nè O. nè i Riassuntori dei Zentralblatts si sono ingannati nel giudicare dello stato del solvente: ciò che si volle disidratare ancora del tutto non poteva ritenersi assoluto.

In quanto alle Tavole di Landolt nessuno sperimentatore nel pubblicare un lavoro si è mai preso l'impegno di seguirne le sorti attraverso tutte le menti di competenti o incompetenti che andranno a leggerlo o anche a non leggerlo, come pare sia avvenuto, per riportarlo senza creare equivoci. Nel valore che si trova in quelle Tavole non si può dire che vi sia un errore; vi è soltanto la possibilità di fare incorrere in equivoco, che W. avrebbe sfuggito leggendo la memoria di O., com'era suo dovere prima di mettersi a contradirla.

Strane poi le meraviglie che egli fa perchè O., avendo osservato che l'ossicloruro di fosforo, preparato e purificato nel modo suddetto, conteneva ancora idrati, non abbia pensato a disidratarlo completamente per mezzo dell'anidride fosforica. L'equazione sopra riportata dimostra che quest'anidride si forma pure durante la preparazione del prodotto; oltrechè l'ossicloruro di fosforo è un'anidride per sè stessa, la cui caratteristica finora era quella di agire sugli idrati, dando in questo caso l'ossianidride. Appunto perciò allora [1], come oggi O. credette che il p. c. basso e le gomme che si depositavano col riposo prolungato con relativo inalzamento di esso dovessero at-

[1] Nota I, R. L. 454 e G. 140.

tribuirsi non soltanto a presenza di idrati, bensì anche di altri prodotti, che non si riesce a separare del tutto nella purificazione.

Ancora più strana poi la meraviglia che O. abbia potuto adoperare come solvente in crioscopia un liquido non rigorosamente assoluto. Anzitutto questo rigore non è mai richiesto in crioscopia, ne è necessario salvo in casi eccezionali, come quelli dell'anidridi sudette, data la natura del processo; e se pure lo fosse, tutti, meno che Walden, avrebbero potuto muovere quell'appunto.

Difatti quasi contemporaneamente ad O. [1], ed a insaputa reciproca, W. studiava pure l'ossicloruro di fosforo come solvente, ma per mezzo della conducibilità elettrica, e lo purificava distillando soltanto quello del commercio! « Frisch destilliertes, bei obiger Temperatur übergegangenes Prosphoroxychlorid etc. ».

Il p. e. molto basso che vi si riscontrò (105,8° in Durchschnitt bei 753 mm.) dimostra la discreta quantità d'acido cloridrico che doveva esservi rimasto in soluzione e che l'ossicloruro dissocia, come risulterà avanti da questa memoria; ma egli non se ne accorge e ne fa uso per determinare la conducibilità sia di esso che delle soluzioni di tre sali e d'un acido. Non è da meravigliarsi se quest'acido (ii tribromoacetico) si sia dimostrato non dissociato. Chi non sa che il rigore assoluto nella purezza del solvente si richiede costantemente proprio in conducibilità, data la sensibilità senza confronto maggiore del metodo rispetto a quello della crioscopia ?

Avendo finito di rispondere alla parte che riguarda, diremo così, le pretenzioni, veniamo ai fatti.

Non è vero quanto egli afferma che sia facile ottenere l'ossicloruro di fosforo a p. c. + 1°,25 per poterlo poi usare a propria volontà come solvente. Più volte noi abbiamo cercato d'ottenerlo tale, con 12 e più ore di lavoro continuo. Partendo da circa gr. 400 di prodotto, che il giorno avanti si era fatto ricadere per due ore e più su anidride fosforica in corrente di aria o di CO_2 secchi ed il giorno della esperienza si faceva ricadere ancora per maggiore sicurezza per circa un'ora nelle medesime condizioni, stando a riparo di ogni causa di errore [2], quando si arrivava ad averlo a p. c. 1°,15 a 1°,18 dopo

[1] Zeit anorg. chem. XXV, 212.

[2] L'apparecchio da noi usato è quello descritto da Hantzsch nel suo primo lavoro sull'acido solforico assoluto come solvente (Zeit. ph. ch. *61*, 266), il quale, se non è adatto allo scopo a cui l'ha destinato l'Autore come-

4 o 5 o più cristallizzazioni parziali e decantazioni, secondo la quantità di acque che si sifonavano, volendolo ottenere a p. c. più elevato questo invece di salire raramente restava fermo, quasi sempre scendeva, senza perciò assorbire umidità dall'aria; e soltanto due volte in 8 di queste preparazioni, comprese quelle del lavoro precedente, in ciascuna delle quali si fecero numerose determinazioni crioscopiche si sorpassò la temperatura di + 1°,25.

Però ciò avvenne di salto, arrivando con l'apice corrispondente a + 1°,37, che abbiamo dato nella prima memoria, ed a + 1°,38 che ottenemmo ora, per poi ridiscendere e non ritornarvi nelle determinazioni successive, con o senza decantazione. Se ciò sia da attribuirsi a dimorfismo non osiamo affermarlo, non essendo riusciti nei vari tentativi fatti a potere ottenere a volontà questa forma, la quale poi

sarà dimostrato in una memoria di prossima pubblicazioue di uno di noi (Oddo), è adattissimo a preparare una certa quantità di solvente assoluto e nel caso nostro specialmente se l'agitatore invece di ebanite si costruisce in vetro, sifonando dal tubo laterale la parte che si lascia rimanere liquida. Assieme a quest'apparecchio abbiamo anche fatto uso di un pallone di due terzi di litro, il cui fondo lo si rese appuntito soffiandolo per poter sifonare più completamente e potervi collocare il bulbo del termometro coll'agitatore verticale, e così continuare la determinazione anche con prodotto ridotto a piccolo volume, come avviene sempre. Il filo di platino dell'agitatore, passava in tal caso attraverso un tubo attaccato al turacciolo di chiusura contenente polvere di vetro imbrattata di anidride fosforica. Con un apparecchio o l'altro, quando il volume del liquido diventava piccolo, per continuare il frazionamento si decantava in un tubo crioscopico di G. Oddo, che verrà descritto prossimamente. Trascriviamo soltanto l'ultima delle quattro esperienze eseguite ora, oltre quelle del lavoro precedente anche ivi non tutte riportate.

Il $POCl_3$ impiegato proveniva dalle esperienze precedenti. Quantunque ricaduto più volte su P_2O_5 si fece ricadere ancora per tre ore in corrente di CO_2 secca, si distillò levando le prime porzioni abbondantemente e raccogliendo a 107-108°.

Così ottenuto congelò subito a 0°,87. Nelle successive congelazioni, sifonando bene la parte liquida si ebbero i seguenti valori in gradi assoluti:

0°,92 ; 1°,10 : 1°,16 : 1°,18 ; 1°,09

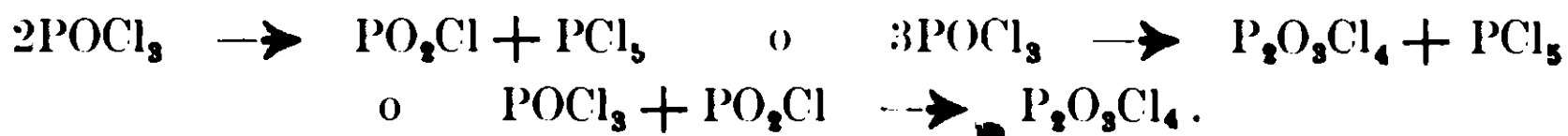
Le altre esperienze diedero i medesimi risultati, eccetto quella sola di cui è detto sopra. Il $POCl_3$ quando incomincia ad essere assoluto diventa ialino, forma aghi sottilissimi aggruppati come le barbe di una penna o distesi in luugo come tela di ragno. Lo zero del termometro si controllava al principio ed alla fine delle esperienze, e nel caso di differenza si pigliava come valore quest'ultimo.

presenterebbe la rarità di essere la meno stabile, pur avendo il p. f. più elevato di quello comune.

W. conviene con noi che questo apice, dopo raggiunto, non si conserva; e cerca anche lui di spiegarsi l'interessante fenomeno, da noi osservato per i primi, ammettendo, anzichè come noi il ritorno lento della forma semplice del solvente nella dimera o viceversa:

$$2POCl_3 \rightleftarrows (POCl_3)_2$$

una di queste trasformazioni:

$$2POCl_3 \rightarrow PO_2Cl + PCl_5 \quad o \quad 3POCl_3 \rightarrow P_2O_3Cl_4 + PCl_5$$
$$o \quad POCl_3 + PO_2Cl \rightarrow P_2O_3Cl_4.$$

Ed allora come mai egli non ha veduto in questo fatto una controindicazione, ed ha potuto usare un solvente il cui apice di congelamento cambia da un momento all'altro per cause che non si possono evitare? Come mai non ha tenuto nemmeno ora conto dell'osservazione nostra che nel solvente assoluto o quasi sono aumentate notevolmente le proprietà cloruranti del prodotto, rispetto a quello non del tutto assoluto usato da O. e M. se poi ammette che possa dare origine a PCl_5?

Tutto ciò dimostra come siano privi di ogni fondamento i confronti numerici coi quali egli cerca ancora di sostenere il valore elevato della sua costante.

Nelle sue ricerche sui solventi inorganici, nel ripetere lo studio del tribromuro di arsenico come solvente in crioscopia, che Tollocko prima e Garelli e Bassani poi avevano fatto, ne determinò di nuovo la costante sciogliendovi naftalina, difenilmetane, stilbene, antracene ed ioduro di arsenico; ed ottenne per K rispettivamente queste medie: 178,3; 108,8; 190,6; 188,9; 196,2. Come si vede, la prima cifra differisce dall'utima di 17,9, quindi o nell'uno o nell'altro prodotto, o in tutti e due in senso diverso, sarà intervenuto nella soluzione qualche fenomeno chimico che ha turbato i rapporti molecolari col solvente. Egli invece di mettersi a questa ricerca, come sarebbe stato suo dovere per osservare se di tutti e due o di uno solo non si doveva tener conto, ricava la costante pigliando la media di tutti quei 5 valori, che per un caso accidentale risulta quasi uguale alla media delle altre tre, che avevano valori vicini.

Altrettanto ha fatto ora coll'ossicloruro di fosforo: e nemmeno dopo la nostra precisa indicazione ha sentito il bisogno di assicurarsi che i prodotti da lui usati abbiano veramente reagito; e nemmeno ora ha sentito scrupolo a ricavare la sua media generale da medie molto discordanti.

Concludendo, confermiamo completamente le conclusioni alle quali eravamo arrivati nella nostra memoria precedente, con la modificazione che il p. c. massimo che si può comunemente raggiungere dopo molta fatica di parecchie cristallizzazioni parziali è di 1,15 a 1,18. Si arriva qualche volta di salto ad 1,37 e 1,38, ma non siamo riusciti a fissarne le condizioni per potere ripetere ciò a volontà.

L'ossicloruro di fosforo si può usare come solvente in crioscopia, purificandolo col metodo descritto da O. nella sua prima memoria, che qui abbiamo riportata nel riassunto del Zentralblatt, purificazione che il tempo va completando, come ivi si fa osservare; ed in tali condizioni resta valida la costante crioscopica 70 ricavata allora da O.; ovvero facendo ricadere quello del commercio su P_2O_5 per circa due ore, distillando e raccogliendo a 107-108° a pressione ordinaria, cristallizzandolo parzialmente due volte, sifonando le acque. Si ottiene allora circa la metà del prodotto d'origine a p. c. 0,4 a 0,9, che si conserva da una determinazione all'altra; e come costante bisognerà adottare il valore un po' più elevato di 72,1 o come faremo noi appresso 72, trovato da noi nel lavoro precedente.

Chi invece volesse seguire il suggerimento di Walden di usare ossicloruro a p. c. 1,25 non arriverebbe mai ad avere solvente così fatto; e se dopo un giorno di lavoro, partendo come noi da centinaia di gr. di prodotto può riuscire ad averne quasi quanto basta per una determinazione crioscopica, a p. c. vicino a quella temperatura, il prodotto così ottenuto deve considerarsi, più che infido, inadatto allo scopo; perchè quel punto di c. non si conserva da una determinazione all'altra; ed ha acquistato inoltre un'azione clorurante che prima non aveva, o in grado molto minore e trascurabile.

Confermiamo che la costante 76,8 trovata da Walden è da rigettarsi perchè errata.

Non diremo nulla poi che dopo 12 anni Walden si sia accorto dell'importanza di questo solvente ed accorto ora che è entrato nel campo della applicazione allo studio delle anidridi che per Oddo fu

il movente a queste ricerche riuscite ricche di risultati nuovi ed interessanti.

È curioso però che egli confessi la sua convinzione per questa importanza in una forma tale da far quasi credere che il fatto fosse stato scoperto ora da lui per la prima volta.

Crediamo con questo esaurita da parte nostra la polemica con lui, a meno che egli non venga ad addurre nuovi fatti sperimentali, che piglieremo allora in esame.

2. *Comportamento degli acidi.* — Interessante risulta questo comportamento, su cui non si aveva alcuna notizia, eccetto quella erronea di Walden sull'acido tribromoacetico, citata avanti. Anzitutto contrariamente a quanto si sarebbe potuto temere, tutti gli acidi da noi cimentati si disciolgono e si mantengono abbastanza inalterati alla temperatura sperimentale in soluzione nell'ossicloruro di fosforo. Ne sono prova la regolarità dell'andamento del fenomeno in tutte le soluzioni studiate, che risulta più evidente calcolando quei dati anche per differenza, ciò che noi abbiamo fatto per tutti, ma che per brevità non riportiamo. Se l'acido è veramente anidro, durante le determinazioni non si nota alcuno sviluppo di HCl od altro fenomeno che accenni a qualche reazione.

L'ossicloruro impiegato in queste ricerche fu sempre preparato nel modo da noi descritto per ottenerlo a p. e. 0,4 a 0,9 limite tra i quali ha variato la temperatura durante tutte queste esperienze. La costante adottata nei calcoli è quella trovata da noi 71.

L'ossicloruro di fosforo agisce diversamente sugli acidi secondo il loro grado di dissociazione nell'acqua.

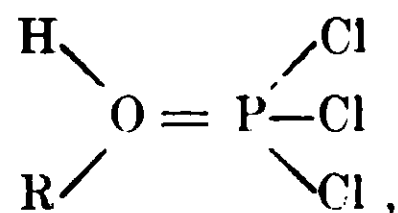
Gli acidi che dall'acqua vengono debolmente ionizzati, come l'acetico, il propionico, il butirrico od il benzoico, la cui costante di dissociazione (K_w) nell'acqua a 25° è relativamente [1] $1,86.10^{-5}$; $1,34$ a $1,45.10^{-5}$; $1,45$ a $1,75.10^{-5}$; 6 a $7,3.10^{-5}$ non solo non vengono ionizzati in $POCl_3$, ma viceversa anche in soluzione diluita mostrano molecola superiore alla normale, il cui valore aumenta con la concentrazione. Dei tre acidi cloroacetici dei quali K_w in acqua è $1,55.10^{-3}$ per il mono, 5.10^{-3} per il di, e $3,10^{-1}$ per il tri, il primo a piccole diluizioni dà valori normali, che aumentano ma non rapidamente, con la concentrazione; il secondo dà valori alquanto più bassi della

[1] Affinitätsmessungen an schaw. Saüren und Basen di H. Lunden 1908.

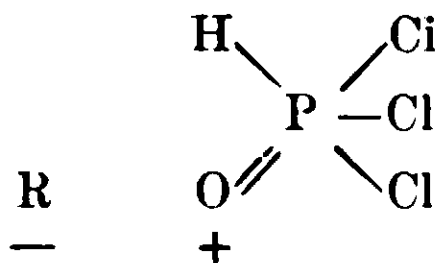
molecola semplice e costanti alle diverse concentrazioni cimentate, quindi ionicamente dissociato di circa il 10 %, ed il terzo dà valori ancora più bassi del normale cioè è più fortemente ionizzato circa il 12 % sino alla concentrazione del 3 % circa; e la ionizzazione va aumentando con la concentrazione. Similmente l'acido ortonitrobenzoico, $K_w = 6,2$ a $6,4.10^{-3}$, viene alquanto ionizzato, circa il 12 % alla concentrazione di circa il $^1/_2$ %; ed anche qui la ionizzazione aumenta col crescere della concentrazione.

I tre acidi inorganici si mostrano tutti e tre fortemente ionizzati; così nell'acido solforico la ionizzazione supera di poco il 50 %, confermando anche con questo solvente quanto ha dimostrato uno di noi (assieme con G. Anelli) [1] che cioè l'acido solforico ha molecola doppia. Anche in esso la ionizzazione aumenta con la concentrazione sebbene di poco; mentre col nitrico quest'ultimo fatto non si potè constatare, non avendo potuto impiegare soluzioni concentrate, perchè reagivano.

Volendo interpretare questo interessante comportamento, si può ammettere che l'ossicloruro di fosforo abbia l'attitudine a dare sali di ossonio:

```
H\           /Cl
   O = P—Cl
R/           \Cl ,
```

indicando con R un radicale acido qualunque, capaci soltanto di formarsi nella propria soluzione perchè l'eccesso di $POCl_3$ ne limita od impedisce la dissociazione molecolare,

Al contrario questi sali, come tutti quelli stabili allo stato secco studiati da uno di noi (Oddo) in questo solvente, vengono da esso in parte ionizzati in soluzione

```
          H\   /Ci
             P —Cl
R         O//  \Cl
—         +
```

La possibilità di dare sali incomincia però a partire dagli acidi, la cui costante di dissociazione sia un po' superiore a quella dell'acido monocloroacetico, cioè $K_w = 1,55.10^{-3}$; la ionizzazione di tali acidi aumenta con la concentrazione della soluzione, perchè as-

[1] Gazz. Chim. It. (1911) I, 552-568 e Chem. Zeitung (1911) 837-846.

sieme con questa aumenta, per la legge di Guldberg e Waage, la possibilità di dare sali. Gli acidi che presentano un valore di K_w inferiore a quello suddetto invece di essere ionizzati in quantità percettibile nel processo crioscopico, vengono condensati dall'ossicloruro di fosforo in molecole più complesse. Evidentemente la barriera non è così precisa nel fatto come la mostra la crioscopia, ma si va in gradi di equilibrio da uno stato all'altro ed in crioscopia si rende appariscente quello che prevale. Nell'acido bicloroacetico, dove col crescere della concentrazione il grado di ionizzione rimane quasi costante, i due processi opposti si compensano alle diverse concentrazioni; negli altri, la prevalenza dell'uno o dell'altro oltre che dalla grandezza molecolare si può dedurre dal variare di essa con la concentrazione.

I risultati ottenuti nelle esperienze sono i seguenti:

Acido acetico M = 60.

$POCl_3$	Acido	Conc.	Abb. term.	M
20,1591	0,0524	0,259	0°,254	73,4
—	1,1669	0,827	0 ,728	81,79
20,8575	0,1592	0,763	0 ,680	80,8
—	0,3715	1,781	1 ,441	88,98
—	0,6507	3,119	2 ,305	97,42
—	0,8367	4,010	2 ,833	101,91
19,5097	0,4334	2,221	1 ,796	89,0
—	0,8617	4,416	3 ,232	110,2
—	1,1988	6,143	4 ,250	122,2
25,8586	0,7325	2,832	2 ,150	94,9
—	1,4170	5,479	3 ,759	104,94
—	2,0942	8,097	5 ,251	111,02
—	2,4542	9,489	5 ,961	114,61
—	3,1273	12,092	7 ,281	119,56
—	3,8337	14,823	8 ,579	124,40
	M = 74	**Acido propionico**	p. e. 140°.	
21,9851	0,1784	0,811	0°,602	97,1
—	0,4237	1,926	1 ,242	111,6
—	0,7545	3,431	2 ,124	116,3
—	1,1458	5,210	3 ,040	123,3
—	1,5585	7,087	3 ,980	128,1

M = 88 **Acido n-butirrico** p. e. 163°

$POCl_3$	Acido	Conc.	Abb. ter.	M
22,0785	0,1414	0,640	0°,426	108,3
—	0,3810	1,725	0 ,951	130,6
—	0,7188	3,255	1 ,772	132,2
—	1,0916	4,943	2 ,553	136,8

M = 122 **Acido benzoico.**

Fu purificato prima cristallizzandolo e poi sublimandolo due volte.

È poco solubile in $POCl_3$

22,8627	0,1667	0,7291	0°,378	139,0
—	0,4092	1,7897	0 ,832	154,8

M = 94,45 **Acido monocloroacetico**

19,7609	0,1776	0,8987	0°,683	94,7
—	0,5375	2,7199	2 ,067	94,74
—	0,8539	4,3210	3 ,066	101,47
—	1,3844	7,0055	4 ,492	112,26

M = 128,9 **Acido bicloroacetico.**

21,5296	0,1489	0,692	0°,430	115,9
—	0,5301	2,463	1 ,542	115,0
—	0,9153	4,252	2 ,612	117,2
—	1,3374	6,212	3 ,852	116,1
—	1,7381	8,073	4 ,952	117,3

M = 163,3 **Acido tricloroacetico.**

20,9197	0,1975	0,944	0°,476	142,9
—	1,1819	5,649	2 ,879	141,2
—	2,2763	10,880	5 ,820	134,6

M = 167 **Acido ortonitrobenzoico.**

24,0300	0,1074	0,447	0°,221	145,8
—	0,3579	1,489	0 ,886	121,0

M = 196 **Acido solforico crioscopico assoluto.**

21,5638	0,2044	0,947	0°,722	94,5
—	0,5165	2,394	1 ,832	94,8
—	0,9160	4,246	3 ,302	92,5
—	1,5122	7,010	5 ,442	92,7

M = 63 **Acido nitrico.**

Fu distillato la mattina su acido solforico ed usato nel pomeriggio.

$POCl_3$	Acido	Conc.	Abb. ter.	M.
21,5316	0,2323	1,079	1°,322	58,8
—	0,6865	3,188	3 ,844	59,7
		M = 82 **Acido fosforoso.**		
21,6570	0,1650	0,762	0°,814	67,4

L'acido fosforico reagisce durante la determinazione, gli acidi iodico ed ossalico sono pochissimo solubili in $POCl_3$.

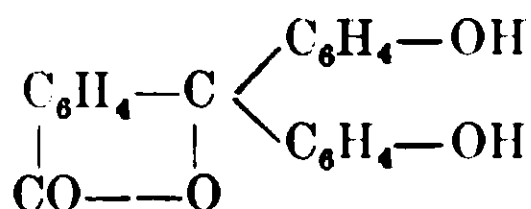
Pavia, Istituto di chimica generale dell'Università, agosto 1912.

Sulla costituzione delle ftaleine e dei loro derivati.

Nota di Bernardo ODDO ed Ettore VASSALLO.

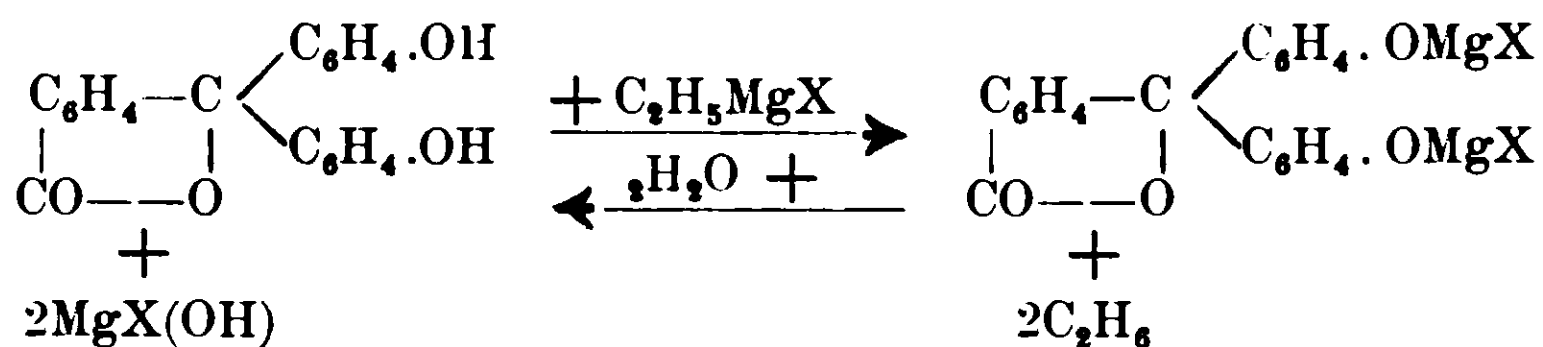
In un precedete lavoro di uno di noi [1] su un nuovo metodo di determinazione degli idrogeni attivi nelle molecole organiche, si è fatto osservare che la fenolftaleina non dimostra alcun idrogeno attivo quando viene a contatto con una soluzione eterea di magnesiletano.

Questo inatteso risultato, per quanto negativo, ritornava a mettere in dubbio la formola bifenolica dimostrata da Baeyer [2]:

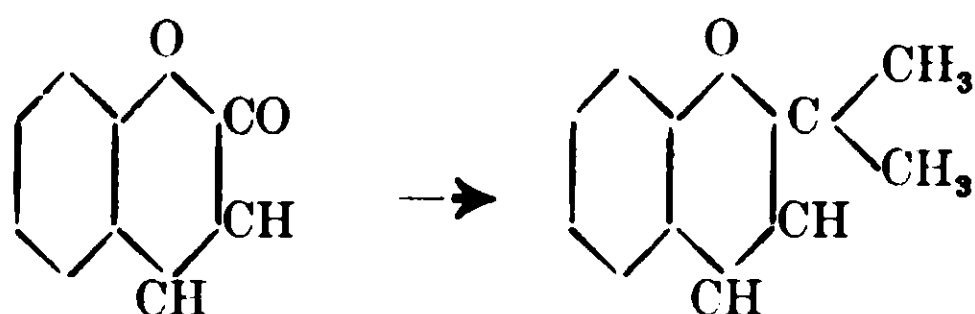
```
            ,C6H4—OH
C6H4—C <
 |    |  `C6H4—OH
CO———O
```

e che si poteva oramai ritenere come definitivamente accettata da tutti per la sostanza libera, mentre durano le discrepanze sulla costituzione dei sali.

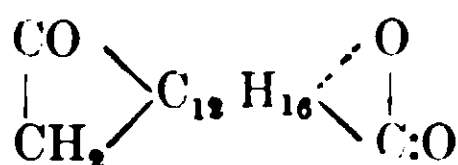
Se quella formola fosse stata esatta, si sarebbero dovuti sviluppare infatti due molecole di etano, corrispondentemente ai due idrogeni fenolici:

(1) B. Oddo. Berichte, XXXXIV, pag. 2048 (1911); Gazz. Chim. ital., XLI, I, pag. 709 (1911).
(2) Liebig's Annalen, CCLXII, 68 (1880).

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}C\left<\begin{array}{l}C_6H_4.OH\\ C_6H_4.OH\end{array}\right. \\ \;|\qquad | \\ CO{-}{-}O \\ \quad + \\ 2MgX(OH)\end{array} \quad \begin{array}{c} +\,C_2H_5MgX \\ \longrightarrow \\ \longleftarrow \\ 2H_2O\,+ \end{array} \quad \begin{array}{l} C_6H_4{-}C\left<\begin{array}{l}C_6H_4.OMgX\\ C_6H_4.OMgX\end{array}\right. \\ \;|\qquad | \\ CO{-}{-}O \\ \quad + \\ 2C_2H_6\end{array}$$

Siamo stati indotti quindi a ritornare sullo studio della costituzione della fenolftaleina libera, che da circa un ventennio era stato smesso [1]. Ripetendo anzitutto il medesimo trattamento col magnesiletano su maggiore quantità di prodotti, abbiamo notato che anche il gruppo lattonico rimane indifferente, mentre, come è noto, con altri corpi l'ossigeno carbonilico di questo gruppo entra facilmente in reazione.

Così con la cumarina si ottiene in definitiva la sostituzione dell'ossigeno carbonilico con due gruppi alchilici [2]:

$$\begin{array}{c} O \\ \text{(benzene ring)}\begin{array}{l}CO\\ CH\end{array} \\ CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} O \\ \text{(benzene ring)}\begin{array}{l}C\left<\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\right.\\ CH\end{array} \\ CH \end{array}$$

ed uno di noi [3] ha trovato che anche il gruppo lattonico della santonina

$$\begin{array}{l} CO \\ \;| \\ CH_2 \end{array}\!\!>\!C_{12}\,H_{16}\!<\!\!\begin{array}{l} O \\ \;| \\ C{:}O \end{array}$$

si presta a reazioni analoghe.

La fenolftaleina invece, anche facendo ricadere a lungo, è rimasta inalterata.

Pensammo di estendere questo studio ai sali di fenolftaleina e abbiamo preparato il sale monopotassico della composizione $C_{20}H_{14}O_4K$. Questo sale non era ancora conosciuto allo stato libero; l'abbiamo ottenuto ben cristallizzato in tavole romboidali colorate in rosso-viola.

Facendo agire su di esso il magnesiletano, a differenza della

(1) Col nome di fenolftaleina libera intendiamo la molecola integrale in opposizione ai residuo fenolftaleinico combinato agli alcali.

(2) Houben, Borichte, 37, 489.

(3) B. Oddo, Ricerche inedite presentate come tesi di laurea in chimica generale dallo studente A. Colombo fin dal 1910.

fenolftaleina libera si sviluppa quantitativamente, per ogni molecola semplice, una molecola d'idrocarburo, secondo la formola biossidrilata: $C_{20}H_{13}O_2(OH)(OK)$.

Però anche in questo sale non viene svelata la presenza del gruppo lattonico mediante le combinazioni organo-magnesiache in eccesso, perchè, per ulteriore trattamento con acqua, si riottiene la sostanza di origine inalterata.

Partendo allora dal concetto che in un solvente indifferente anidro l'ammoniaca reagisce a freddo con un corpo a funzione acida per dare il sale ammoniacale ([1]), abbiamo voluto confermare questi primi risultati che ci mettevano in dubbio la presenza degli ossidrili nella molecola libera della fenolftaleina, cercando di metterli in evidenza per azione dell'ammoniaca secca sulla soluzione della fenolftaleina in etere anidro, essendo noto solo in proposito che l'ammoniaca come pure la trietilammina arrossano soltanto le soluzioni acquose e non quelle alcooliche di fenolftaleina, e dai soluti ammoniacali per evaporazione si arriva a scacciare tutta l'ammoniaca ([2]). Nemmeno però nelle condizioni da noi usate abbiamo potuto riscontrare la formazione di un precipitato e il liquido rimase perfettamente incoloro.

Allo stesso modo si comportarono l'anilina, la dimetilanilina e la piridina anidra: si ottengono soluzioni incolori. In soluzione piridica la fenolftaleina rimane pure indifferente rispetto ai magnesilcomposti.

Ci sorse allora il dubbio che la molecola della fenolftaleina non fosse semplice, e poichè nessuno studio in proposito, a quanto a noi risulta, è stato fatto fin'ora ci accingemmo a questa ricerca.

Una prima difficoltà incontrammo però nella scelta del solvente adatto per determinazioni crioscopiche. La fenolftaleina infatti è molto poco solubile nei comuni solventi quali l'acido acetico e il benzolo: in quest'ultimo si scioglie molto poco anche a caldo; parimenti si scioglie poco nel nitrobenzolo, nel bromoformio, nella naftalina, nell'ioduro di metilene e nel bromuro di etilene. Buoni solventi sono invece il fenolo ordinario e l'anilina, e siamo ricorsi anzitutto a

([1]) Berichte, 32. 3066 (1899).
([2]) Beilstein. Handbuch der organischen chemie, II, p. 1983 (1896).

questi due, essendo noto per essi il comportamento simile ai solventi acidi, cioè non associanti [1].

Abbiamo fatto pure delle determinazioni in veratrolo e in dimetilanilina, per quanto specialmente in quest'ultimo solvente, la fenolftaleina vi si disciolga molto poco; ed infine non abbiamo nemmeno trascurato il metodo ebullioscopico scegliendo come solventi l'alcool metilico, l'acetone e la piridina.

I risultati ottenuti sono i seguenti: impiegando come solvente il fenolo si ha una rimarchevole costanza per la molecola semplice, anche con l'aumentare della concentrazione, fatto questo che si accorda con le esperienze di Eykman sui fenoli in fenolo ordinario [2] (timolo, p. cresolo, naftolo, bromofenolo), per i quali ha notato la stessa costanza, con tendenza ad aumentare con la concentrazione, mentre dalle esperienze di Paternò [3] sul timolo e sul salicilato metilico l'abbassamento molecolare va gradatamente decrescendo con l'aumentare della concentrazione. La stessa cosa avviene, secondo le esperienze di Garelli e Montanari [4] con le biossibenzine.

L'anilina ci ha fornito degli abbassamenti del punto di congelamento tripli rispetto a quelli che competono per la fenolftaleina, e quindi un peso molecolare che è circa un terzo del teorico. Con l'aumentare della concentrazione l'abbassamento molecolare va gradatamente decrescendo, ma non si arriva al peso molecolare vicino al teorico che a concentrazioni elevate, superiori al 12 $^0/_0$, mentre dalle esperienze di Ampola e Rimatori [5] i fenoli (carvacrolo, cresolo, timolo) sciolti in anilina, manifestano un comportamento sensibilmente uguale alle altre sostanze di varia funzione chimica, cioè conducono tutti a valori normali per la molecola semplice.

Peso molecolare infine vicino al teorico, abbiamo trovato in veratrolo ed in dimetilanilina, nel primo dei quali il fenolo ed il timolo si comportano secondo le ricerche di Paternò [6] in modo regolare, ma per il veratrolo ciò avviene anche con tutte le altre sostanze a funzione chimica diversa.

(1) E. Paternò, Gazz. chim. ital. 26, 2. 363 (1896); G. Ampola e C. Rimatori, ibidem, 27, I, 35 e 51 (1897).

(2) Zeitschrift fur Phys. chemie, IX, 501 (1889).

(3) L. c.

(4) Gazz. chim. ital. 24, II, 236 (1894).

(5) L. c.

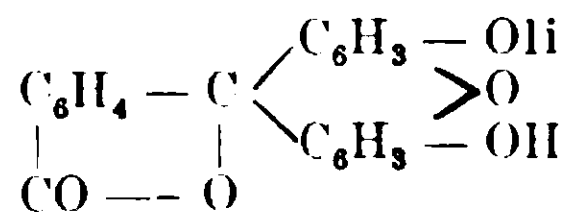
(6) E. Paternò, Gazz. chim. ital., 26, II, 9 (1896).

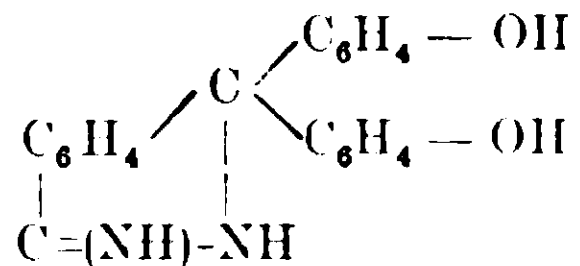
Nella dimetilanilina invece il fenolo ordinario ed il p. cresolo dànno abbassamento inferiore al normale, che diminuisce con la concentrazione e solo il timolo e carvacrolo può dirsi che si comportano regolarmente (¹).

Da quanto precede, quindi, pur risultando semplice nella maggior parte dei casi la molecola della fenolftaleina, i risultati tuttavia non si accordano completamente con quanto era noto in proposito sul comportamento dei fenoli in crioscopia.

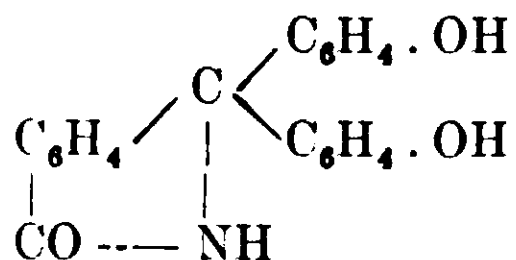
Numeri più grandi poi di quelli richiesti per la molecola semplice abbiamo ottenuto ebullioscopicamente usando come solventi sia l'alcool metilico che l'acetone: a piccole concentrazioni la molecola si presenta doppia e diminuisce quasi gradatamente con l'aumentare della concentrazione; mentre con la piridina si ha molecola semplice anche a piccole concentrazioni, fatto questo che trova riscontro nel comportamento crioscopico della fenolftaleina in dimetilanilina che, come base anch'essa terziaria, dà pure valori normali.

Volendo estendere poi le nostre ricerche sia ad altri derivati della ftaleina del fenolo, (oltre al sale monopotassico a cui abbiamo già accennato), sia ad altre ftaleine, fra le tante sostanze che ci si presentavano e che ci proponiamo di trattare in seguito, abbiamo scelto per ora la fluoresceina a cui si attribuisce comunemente la formola bifenolica seguente:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad \diagup C_6H_3 - OH \\ C_6H_4 - C \qquad\qquad > O \\ \;| \qquad\quad | \;\diagdown C_6H_3 - OH \\ CO - - O \end{array}$$

e la imidofenolftaleina. Questa sostanza venne preparata per primo da Baeyer e Burkhardt (²) per azione dell'ammoniaca sulla fenolftaleina e fu ritenuta dapprima come un diimidocomposto, formatosi per sostituzione dei due atomi di ossigeno del gruppo lattonico con due gruppi imidici:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad \diagup C_6H_4 - OH \\ \qquad\qquad\; C \\ C_6H_4 \diagup \;\; | \;\diagdown C_6H_4 - OH \\ \;| \qquad\quad | \\ C{=}(NH){-}NH \end{array}$$

(¹) G. Ampola e C. Rimatori, Gazz. chim. ital., 27, I, 51 (1897).
(²) Liebig's Annalen CCII, 111.
(³) Gazz. chim. ital., 24, I, 70 (1894).

G. Errera e G. Gasparini ([3]) dimostrarono invece che essa corrisponde ad una una monoimidofenolftaleina:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad C\begin{cases} C_6H_4\,.\,OH \\ C_6H_4\,.\,OH \end{cases} \\ C_6H_4 \diagup \;\; | \\ \;| \quad\quad\;\; | \\ CO \text{---} NH \end{array}$$

formatasi cioè in seguito alla sostituzione del solo ossigeno anidridico del gruppo lattonico col residuo $= NH$.

Analogamente alla fenolftaleina e alla fluoresceina, tra le altre reazioni atte a svelare la presenza dei gruppi fenolici fornisce un biacetilderivato, e noi siamo riusciti anche a prepararne il triacetilderivato non ancora conosciuto.

Con questo altro materiale d'esperienza abbiamo voluto vedere se fosse esatto il concetto dell'analoga costituzione di queste sostanze allo stato di molecole libere, ed abbiamo trovato che la ftaleina della resorcina, a differenza di quella del fenolo, manifesta con il magnesiletano i due idrogeni attivi che le si attribuiscono con la formola bifenolica.

La monoimide fenolftaleina invece non mostra che un solo idrogeno attivo, nonostante che pure ad essa sia stata assegnata la formola bifenolica; e pure uno ne presenta, come era prevedibile, il suo biacetilderivato; e nessuno il composto triacetilato. Però come la ftaleina del fenolo anche quella della resorcina non svela il gruppo lattonico quando viene trattata con eccesso di derivato organo-magesiaco.

Determinando il peso molecolare ebullioscopicamente in piridina della fluoresceina, a piccole concentrazioni si ottengono valori inferiori al teorico, con comportamento cioè pure sensibilmente diverso di quello della fenolftaleina nello stesso solvente.

La fluoresceina infine, a differenza della fenolftaleina, si combina facilmente colla piridina in rapporti diversi: sono prodotti ben cristallizzati colorati in giallo, dei quali abbiamo potuto isolare e analizzare i due seguenti:

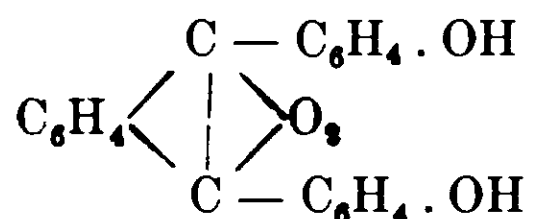
$$C_{20}H_{12}O_5(C_5H_5N)_2 \quad ; \quad C_{20}H_{12}O_5(C_5H_5N)_3$$

Il secondo prodotto è molto instabile, fonde a 95° e, sia per azione del calore come di alcuni solventi, o lasciandolo nel vuoto su acido solforico e paraffina, si trasforma nel primo, il quale solo dopo

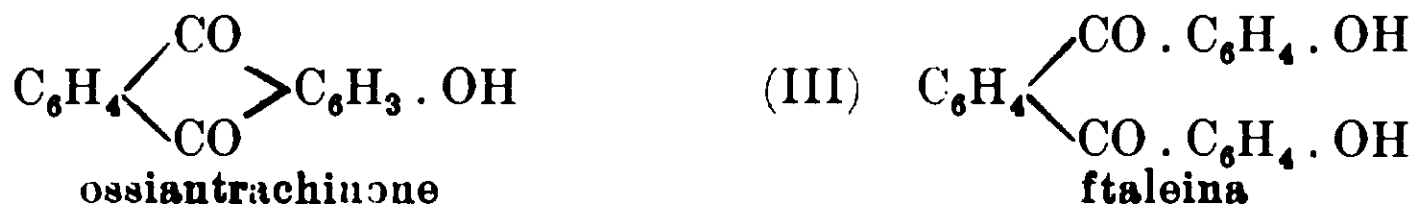
alcuni mesi perde dell'altra piridina, tendendo a dare il sale monopiridico.

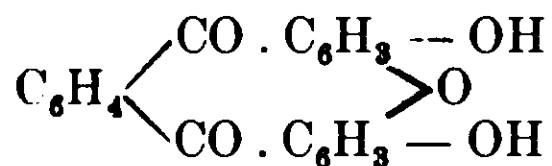
Prima di venire all'interpretazione di questo primo nostro contributo di fatti nuovi, crediamo bene riassumere brevemente quanto è stato dimostrato e supposto fin'ora sulla costituzione della fenolftaleina, dei suoi sali e dei derivati.

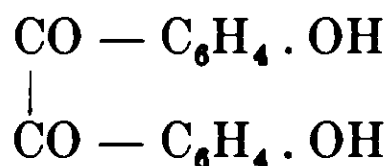
Ottenuta, come è noto, da Baeyer nel 1871 ([1]), riscaldando l'anidride ftalica con acido solforico e fenolo, venne dapprima rappresentata con la formola:

$$C_6H_4 \left< \begin{array}{l} C - C_6H_4 . OH \\ | \quad > O_2 \\ C - C_6H_4 . OH \end{array} \right.$$

Quando più tardi si arrivò alla sintesi dell'ossiantrachinone dall'acido ftalico e fenolo ([2]) ed all'antrachinone venne assegnata la costituzione di un dichetone, si credette che vi fosse analogia di costituzione fra la fenolftaleina e l'ossiantrachinone medesimo:

$$C_6H_4 \left< \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right> C_6H_3 . OH \qquad \text{(III)} \quad C_6H_4 \left< \begin{array}{l} CO . C_6H_4 . OH \\ CO . C_6H_4 . OH \end{array} \right.$$

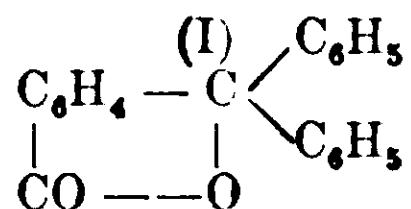
ossiantrachinone **ftaleina**

L'esame eseguito della resorcinftaleina ([3]) che era stata preparata nel frattempo, parlava ugualmente in favore di questa formola, poichè i numerosi prodotti di trasformazione si accordavano con quella corrispondente:

$$C_6H_4 \left< \begin{array}{l} CO . C_6H_3 - OH \\ \qquad\qquad > O \\ CO . C_6H_3 - OH \end{array} \right.$$

Fu trovato un fatto però che non si poteva mettere bene in relazione con la formola chetonica, cioè che la sostanza derivante dalla fenolftaleina per fusione con alcali è il diossibenzofenone:

$$\begin{array}{l} CO - C_6H_4 . OH \\ | \\ CO - C_6H_4 . OH \end{array}$$

Ciò invece veniva a spiegarsi con la formola (I) lattonica, e una valida conferma di questa si ebbe quando Friedel e Crafts ([4]) otten-

([1]) Berichte, 4, 659 (1871).
([2]) Baeyer e Caro, Berichte, 7 968 (1874).
([3]) Liebig's Annalen 183, 1 (1881).
([4]) Bev. scientifique, 1878.

nero dall'azione del cloruro di ftalile sul benzolo, in presenza di cloruro di alluminio, la difenilftalide [1], alla quale si attribuì la formola:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad (I) \\ C_6H_4 - C \begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{array} \\ | \quad\quad\quad | \\ CO - - O \end{array}$$

Trattando infatti questa sostanza con acido nitrico fumante, si ottiene un dinitroderivato, che per riduzione con idrogeno nascente e successiva diazotazione dà la ftaleina del fenolo.

Si dimostrò così che la difenilftalide e la fenolftaleina presentavano lo stesso scheletro carbonato, e la formola lattonica per la ftaleina libera, venne in seguito, come abbiamo detto, accettata da tutti coloro che se ne sono occupati. La difenilftalide inoltre è venuta a rappresentare la parte cromofora fondamentale delle materie coloranti di questo gruppo, potendosi considerare come appartenente al trifenilcarbinolo per i tre residui benzenici attaccati al carbonio [1], di cui uno serve a costituire la funzione lattonica.

Alla dimostrazione indiretta della costituzione che abbiamo riferito, se ne aggiungono alcune dirette dei due ossidrili fenolici, e cioè la formazione di un biacetilderivato della sostanza libera messa a ricadere con anidride acetica; la sostituzione dei due ossidrili con due atomi di cloro per azione del pentacloruro di fosforo, e similmente la formazione di un dibenzoilderivato col metodo di Baumann, e quella ancora di eteri bisostituiti. A ciò possiamo aggiungere i prodotti di copulazione che la fenolftaleina, in soluzione alcalina, dà con i diazoniosali, prodotti ottenuti da uno di noi (Oddo) sui quali riferirà prossimamente.

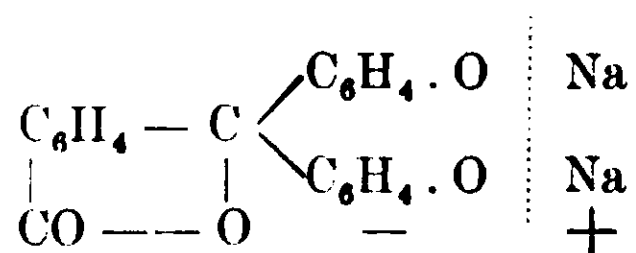
Tutte queste reazioni però stabiliscono forse la struttura iniziale della fenolftaleina, o non sono invece il prodotto di trasformazione di altri edifici molecolari? Per delle migrazioni che non siano accompagnate che da una variazione di energia interna molto piccola, sono,

[1] Questo composto in verità venne ritenuto dapprima come ftalofenone: $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO - C_6H_5 \\ \diagdown CO - C_6H_5 \end{array}$; l'avere ottenuto dall'azione degli alcali concentrati l'ossiacido corrispondente al lattone, fece assegnare la formola data; tuttavia molti trattatisti continuano a chiamarlo erroneamente col nome di ftalofenone.

come è noto, sufficienti cause estremamente deboli, quale il mezzo solvente, per modificare la statica della molecola ([1]), e non mancano esempi nei quali in seguito alla molteplicità delle condizioni che favoriscono l'esistenza di una delle forme desmotropiche o dei suoi derivati, si ricade sempre sulla stessa allorchè si cerca di preparare l'altra o i derivati di quest'ultima ([2]).

Quale fiducia meritino quindi le suddette reazioni come valore diagnostico della costituzione della molecola libera della fenolftaleina risulta dal fatto che si è operato o in ambiente alcalino o a temperatura più o meno elevata, e inoltre ancora dalla formazione di una monossima della ftaleina del fenolo, che ottenuta per primo da Friedländer e Stange ([3]), ha dato origine alla lunga discussione sulla costituzione dei sali di fenolftaleina, che, come è noto, sono colorati, mentre la sostanza di origine è incolora, discussione che continua tutt'oggi.

Ostwald nel 1891 ([4]) attenendosi anche per i sali alla formola (I) data da Baeyer per la fenolftaleina libera:

$$\begin{array}{lll} & \diagup C_6H_4 . O & \vdots\ Na \\ C_6H_4 - C & & \\ | \qquad\quad | & \diagdown C_6H_4 . O & \vdots\ Na \\ CO \text{---} O & \quad - & \quad + \end{array}$$

ammise che il colore rosso, in presenza di alcali, fosse dovuto all'anione del sale alcalino, il quale avrebbe la proprietà di non mostrarsi in ambiente acido, perchè essendo la fenolftaleina un acido molto debole gli ioni idrogeno ne provocano la retrocessione nello stato elettricamente neutro.

Questa ipotesi non venne generalmente accettata ([5]), e si ritenne

([1]) Un esempio tipico è dato dall'ester dicloroidrochinondicarbonico $C_6H_2O_2Cl_2(CO . C_2H_5)_2$ di cui una delle forme desmotropiche resta inalterata quando lo si discioglie nel benzolo o nell'etere di petrolio; sciogliendolo invece nell'alcool si tautomerizza in un composto che si può isolare col solvente stesso [Hautzsch e Hermann, Berichte, XXI, 1754 (1888)].

([2]) Haller e Guyot, Bull. Soc. chim. XXV, p. 49; Meyer, Monatsh, XXV 1177.

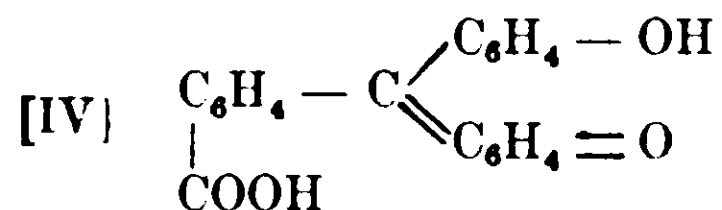
([3]) Berichte, 26, 2258 (1893).

([4]) Lehrb. der allg. Chemie, 2. ediz. 799 (1891).

([5]) Carey Lea, Z. auorg. chem. XII, 340 (1896); Bodlaender, Jahresb. d. chem., 35 (1896); Ostwald, Zeitschr. phys. chem. XXXI, 318 (1896); Hantzsch, Berichte, 32, 582 (1899): P. Friedländer: Meyers, Jahrb. d. chem. 13, 450; Magnauini, Rend. Acc. dei Lincei (5), 11. 369; Wagner, Zeit. phys. chem. 12, 314.

che un mutamento strutturistico dovesse avverarsi nella molecola della fenolftaleina per azione degli alcali.

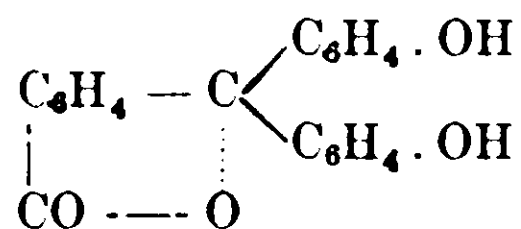
Poco dopo infatti A. Bernthsen, Friedländer e parecchi altri [1] applicarono alla ftaleina l'ipotesi chinonica di Nietzki [2], ed ammisero l'esistenza di due forme tautomeriche: la prima lattonica [quella (I) di Baeyer] per la sostanza libera, e l'altra chinonica [IV] per i suoi sali:

$$[IV] \quad \begin{matrix} C_6H_4 - C \begin{cases} C_6H_4 - OH \\ C_6H_4 = O \end{cases} \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Ciò trovò una certa conferma nell'essersi ottenuto in soluzione alcalina la monossima sudetta.

Secondo H. Meyer [3] invece le ftaleine entrando in soluzione alcalina subirebbero una trasposizione più complessa, circa della stessa natura di quella osservata da Gabriel e Neumann [4] per l'etilidene e la benzilidene ftalide.

Esse cioè sarebbero derivati della ftalide [I] in soluzione neutra od acida, e dello ftalofenone [III] in soluzione alcalina, ritornando così a due delle formole già discusse da Baeyer per la sostanza libera.

Nel 1905 lo stesso Baeyer [5], a causa della marcata tendenza che si riscontra nei derivati del trifenilcarbinolo di dar sali di carbonio, ammise che la fenolftaleina, pur conservando sempre la medesima disposizione [I] degli atomi, sia allo stato libero che in soluzione alcalina, nel primo caso non è dissociabile, e perciò si comporta come un vero lattone, nel secondo lo diventa come una betaina del carbonio, e da ciò la colorazione nei sali corrispondentemente alla formola:

$$\begin{matrix} C_6H_4 - C \begin{cases} C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . OH \end{cases} \\ | \qquad \vdots \\ CO \cdots O \end{matrix}$$

(1) Chemicker Zeit. 16, 1956 (1892); Berichte, 26, 172 e 2258 (1893); B. Meyer, Jahrbuch d. Chemie, II, 459; H. E. Armstrong. Chem. News, 67, 148 (1893); O. Fischer e E. Hepp, Berichte, 26, 2236 (1893); Dehust, Chem. Zeit. 17, 654 (1893); R. Nietzki, Berichte, 28, 44 (1895) e molti altri ancora.

(2) Organ. Farbstoffe, 1 st. edit. pag. 2.

(3) Mon. f. Chem. 20, 437 (1899).

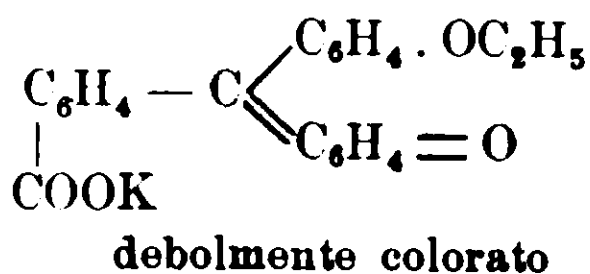
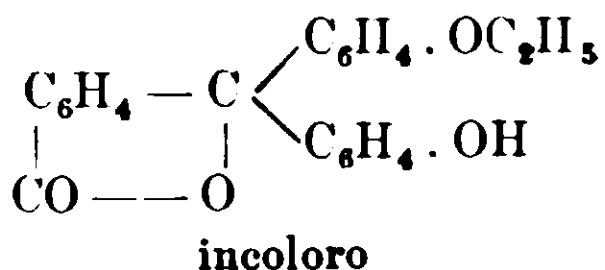
(4) Berichte, 18,44 (1895).

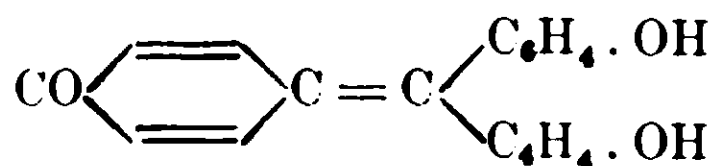
(5) Berichte 38, 573 (1905).

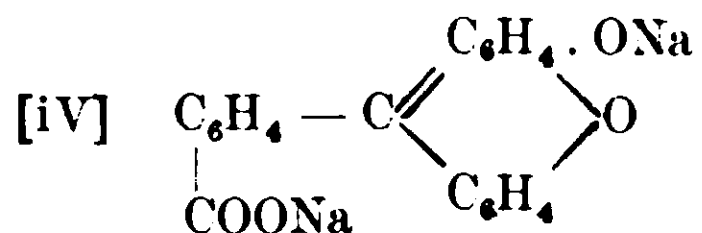
in cui la linea tratteggiata vale ad indicare il punto in cui la sostanza si dissocia in soluzione alcalina.

Successivamente Acre ([1]) in una serie di lavori trova insufficiente anche questa ipotesi, come pure quella chinonica. Riferendosi a quest'ultima sostiene che il solo gruppo chinonico non basta a spiegare le proprietà cromofore, per il fatto che gli eteri di fenolftaleina che non contengono un ossidrile fenolico vicino al gruppo = CO non dànno sali colorati:

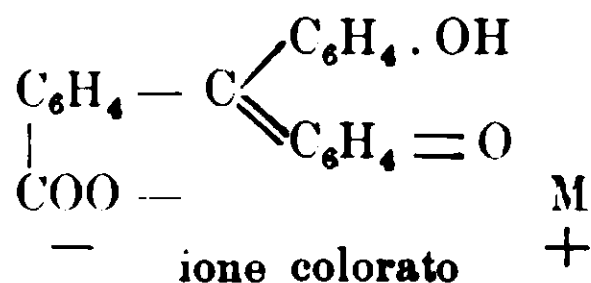
$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C\langle^{C_6H_4 . OC_2H_5}_{C_6H_4 . OH} \\ | \qquad\quad | \\ CO - - O \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4 - C\langle^{C_6H_4 . OC_2H_5}_{C_6H_4 = O} \\ | \\ COOK \end{array}$$

incoloro — debolmente colorato

D'altra parte fece osservare che l'aurina, la quale contiene nella sua molecola di già preformato un gruppo chinonico:

$$CO\langle \rangle C = C\langle^{C_6H_4 . OH}_{C_6H_4 . OH}$$

acquista una colorazione molto intensa solo quando viene trattata con gli alcali. Ammise quindi che i sali colorati dall'aurina, della fenolftaleina ed altri ancora, non sono chinonici [II], ma chinofenolici della formola:

$$[IV] \quad \begin{array}{l} C_6H_4 - C \begin{array}{c} C_6H_4 . ONa \\ \rangle O \\ C_6H_4 \end{array} \\ | \\ COONa \end{array}$$

Formole analoghe erano state date da Hantzsch ([2]) ai sali del nitrofenolo, dell'aldeide p. ossibenzoica e del p. ossibenzofenone. Infine in questi ultimi mesi è apparso un lavoro di Kober e Marsahall ([3]), nel quale si appoggia ancora la scissione ionica come causa della colorazione dei sali di fenolftaleina, non più però secondo la formola (I) di Baeyer, ma secondo quella chinonica (IV), cioè:

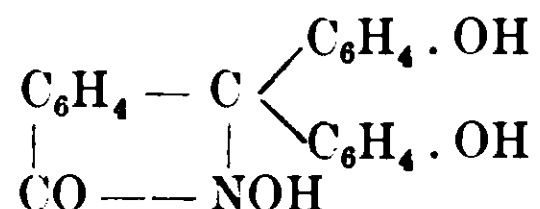
$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C\langle^{C_6H_4 . OH}_{C_6H_4 = O} \\ | \\ COO - \qquad\qquad M \\ - \qquad\qquad\qquad + \end{array}$$

ione colorato

([1]) Am. Chem. Journ. 39, 528, 649, 651, 789 (1908); ibid. 42, 115 (1909).
([2]) Berichte 29, 3072, 3060, 3149 (1906).
([3]) Journal American Chemical Society, 33, pag. 59 (1911).

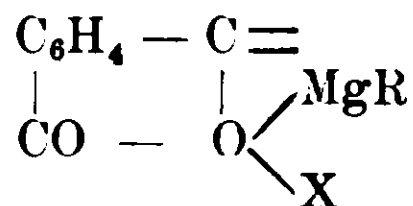
Numerosi altri lavori si riscontrano ancora in letteratura, che non crediamo però utile di riportare.

I fatti da noi riscontrati dimostrano che nessuna delle formole date finora per la fenolftaleina libera è accettabile, e ciò non tanto per l'inattività del gruppo lattonico rispetto ai composti organo-magnesiaci, quanto per quella dei supposti ossidrili fenolici.

Per il gruppo lattonico infatti il fenomeno oltre che nella fenolftaleina e suoi derivati, si ripete nella fluoresceina, ed è lecito supporre che piccole differenze steriche, siano sufficienti ad imprimere proprietà diverse al gruppo stesso, come appare dal confronto delle formole costituzionali della ftaleina con le altre sostanze pure lattoniche che abbiamo citato: la cumarina e la santonina. Non è privo d'interesse a tale proposito rammentare che la fenolftaleina non dà che una monossima, di cui la formola lattonica ammessa corrisponde alla seguente:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C \begin{cases} C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . OH \end{cases} \\ | \qquad\quad | \\ CO --- NOH \end{array}$$

per sostituzione cioè dell'ossigeno anidridico col gruppo $=$NOH; ed una monoimide quando viene trattata con ammoniaca, e inoltre che questa imidofenolftaleina non si combina più con l' idrossilammina.

Per questa resistenza a reagire del gruppo carbonilico, l'unica azione che si potrebbe ottenere con un magnesilcomposto sarebbe la sua addizione all'ossigeno anidridico:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C = \\ | \qquad\quad | \\ CO - O \begin{cases} MgR \\ X \end{cases} \end{array}$$

analogamente a quanto uno di noi ha mostrato che avviene con sostanze diverse (1). Tali prodotti però sono caratterizzati dalla pro-

(1) B. Oddo. Rendiconti del R. Istit. lomb. di se. e lett., Serie II. 44, 230 (1911); Gazz. chim. ital.. 41, I, 273.

Nel citato lavoro di uno di noi (Oddo): « Sulla determinazione degli idrogeni attivi nelle molecole organiche » oltre a mettere in rilievo questo comportamento del tutto anormale della fenolftaleina si dice testualmente: « I migliori risultati si ottengono impiegando come solvente la piridina, ma in qualche caso ho notato che con gli altri solventi si ottengono dei nnmeri che si avvicinano fino alla metà del toorico... », Si veniva così implicitamente ad affermare che pur rimanendo il metodo sensibile dal punto

prietà di ridare il gruppo funzionale di partenza inalterato quando vengono trattati con l'acqua, a meno che in essi non avvengano precedentemente delle trasposizioni intramolecolari.

Non è da dire lo stesso invece per gli ossidrili fenolici, data la sensibilità che mostrano con le combinazioni organomagnesiache, che si riscontra difatti nella fluoresceina, sensibilità che si estende anche al caso in cui in una sostanza l'ossigeno chetonico tenda a diventare ossidrilico.

La differenza quindi di comportamento della fenolftaleina con altre sostanze ossidriliche e con la stessa fluoresceina deve, secondo noi, ricercarsi in una disposizione funzionale diversa degli ossigeni finora considerati come ossidrili.

Scrivendo per disteso le formole che sono ammesse per ora:

OH HO

C

C_6H_4 O

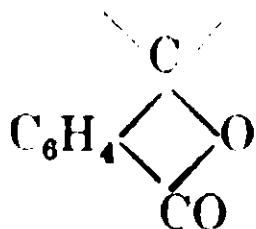
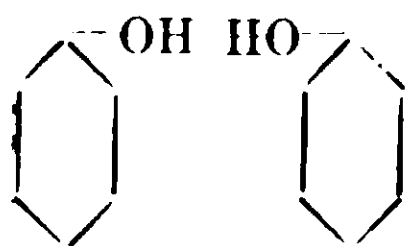
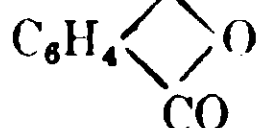
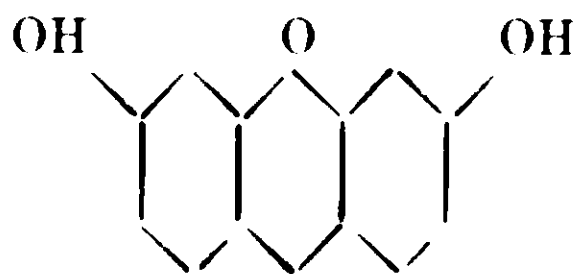
CO

Fenolftaleina

OH O OH

C

C_6H_4 O

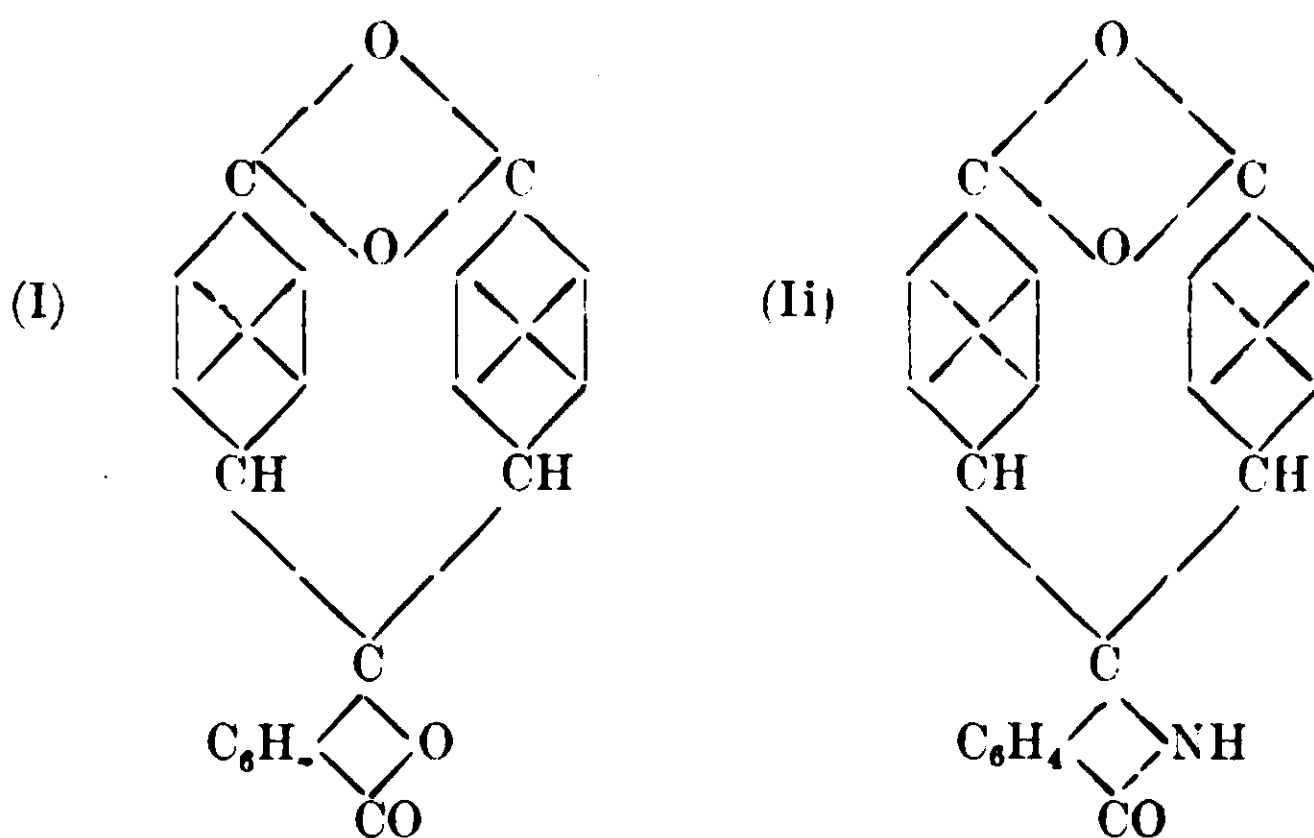
CO

Fluoresceina

si osserva che i due ossidrili della fluoresceina, sono separati da un ossigeno anidridico e la grande distanza a cui si trovano e la sta-

di vista qualitativo per qualunque solvente che si era allora usato (etere isoamilico, anisolo, toluene o la frazione di ligroiua che bolle verso i 140-150°), non avveniva lo stesso quantitativamente, e le determinazioni esatte nei casi di pseudoanomalie, dovevano evidentemente riferirsi all'impiego come solvente della piridina. Pochi mesi fa H. Hibbert ha confermato questi risultati, avendo trovato, per es. che l'alcool metilico, usando come solvente il fenetolo, conduce solo a circa 45 % della quantità teorica di metano. Egli chiama *interesting* il lavoro di uno di noi; tuttavia non si capisce come poco dopo, possa aggiungere, riferendosi a quanto sopra è detto: « According to his figures, ethyl and propyl alcohols give normal values, and it is unfortunate that one cannot gather from his result just exactly the nature of the solvent used with these particular substances ». La natura del solvente sembra invece da quanto è stato esposto, di averla detta chiaramente: trattandosi di voler ottenere valori normali era sempre la siridina il solvente, sia pure ultimo a cui si ricorreva, e fu seguendo quepto indirizzo che fu possibile accorgersi del comportamento anormale della fenolftaleina.

bilità del triplo nucleo esagonale a cui sono legati ne permette l'esistenza. Nella fenolftaleina invece, è notevole la vicinanza a cui vengono a trovarsi appena si formano, e non meno notevole è la libertà del nucleo benzenico al quale ciascuno di essi sarebbe legato. Deve avvenire perciò, a nostro credere, che tutto questo insieme tenda subito ad acquistare un concatenamento diverso più stabile, che secondo i nostri risultati sperimentali suddetti risulta con due ossigeni a funzione eterea che fissano insieme i due nuclei benzenici secondo la formula (I) che ci permettiamo di proporre:

(I) O, C, C, O, CH, CH, C, C_6H_4, O, CO

(II) O, C, C, O, CH, CH, C, C_6H_4, NH, CO

Formola analoga (II) ne deriva per la monoimide per sostituzione del gruppo lattonico col residuo $=NH$.

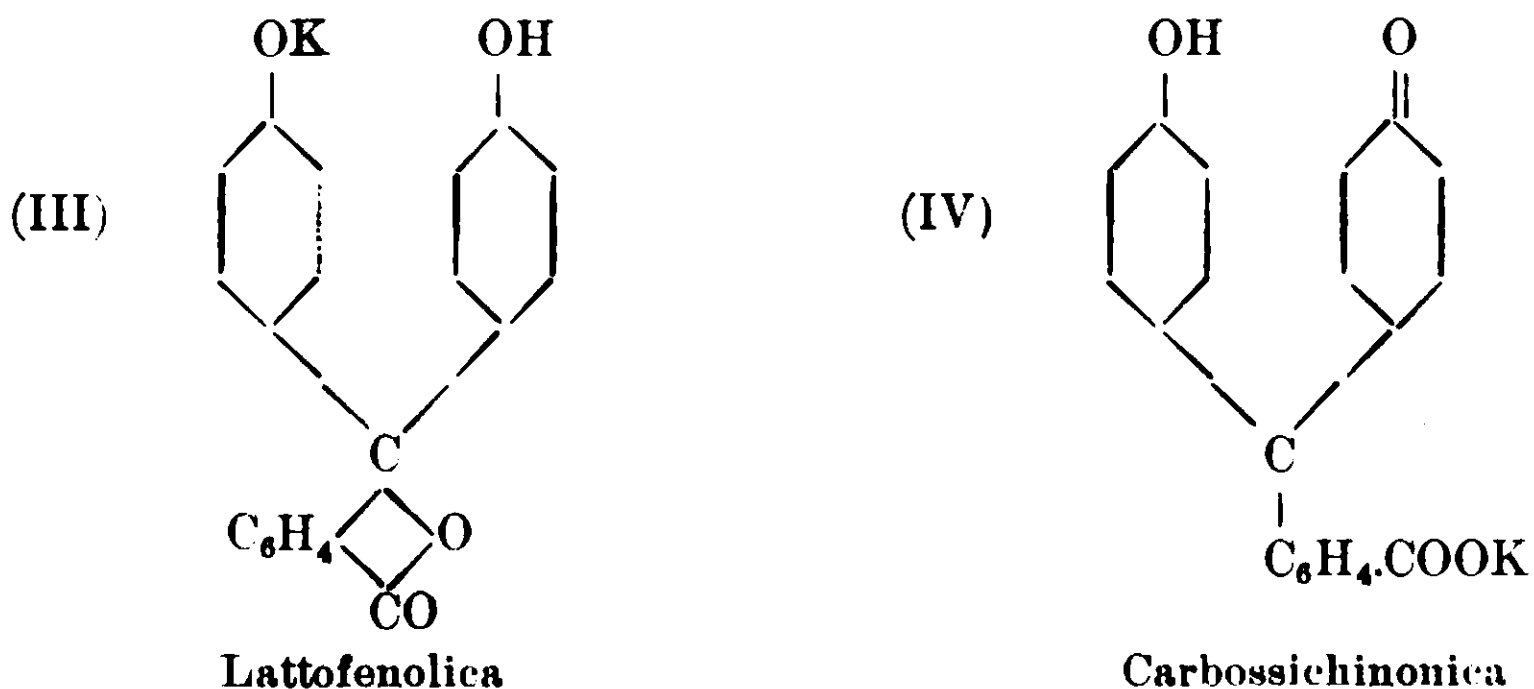
Altrettanto sarà forse da dirsi per l'ossima, quantunque non abbiamo esteso ancora ad essa le nostre ricerche con i magnesicomposti.

Invece, poichè il sale potassico da noi ottenuto dimostra ancora un idrogeno attivo cioè un ossidrile, per esso deve ammettersi una delle due formole:

(III) OK, OH, C, C_6H_4, O, CO

Lattofenolica

(IV) OH, O, C, $C_6H_4.COOK$

Carbossichinonica

con maggiore probabilità per la (IV), perchè sia il sale secco, che la sua soluzione acquoso-alcoolica sono colorate intensamente in rosso. La formola (III) al contrario pare che si competa più alle soluzioni alcaline della monoimmide, perchè risultano sempre incolore.

Dalle soluzioni saline acidificando si riottengono le due sostanze di origine, cioè la fenolftaleina e la monoimmide col loro comportamento caratteristico corrispondente alle formole (I) e (II); e viceversa per azione degli alcali si va ai loro composti salini, ma di comportamento corrispondente a quello di altre formole, cioè rispettivamente alla (IV) e alla (III) e così con vece continua.

Quale labilità sia in queste molecole e quanta influenza possano esercitare su di esse i diversi fattori fisici e chimici, oltre che i fatti annoverati lo dimostrano ancora parecchi altri; così per es., la scomparsa della colorazione rossa di una soluzione alcalina diluita di questo indicatore quando la si congeli [1]. In questo caso evidentemente si provoca una retrocessione della formola ossidrilica in ossidica, non potendo ammettere che all'atto del congelamento si separi il sale alcalino, perchè si mostrerebbe essendo pur esso colorato. Si evita invece la trasformazione opposta, cioè della forma ossidica in ossidrilica, raffreddando a — 100° la ftaleina del fenolo, che ci spiega perchè essa non si arrossa per azione dell'idrato di potassio [2]. E' nota poi da tempo l'azione perturbatrice che un eccesso di alcali esercita sulle soluzioni alcaline di fenolftaleina: la colorazione rossa scompare e ricompare, o facendo bollire la soluzione, ovvero neutralizzando a poco a poco l'eccesso di alcali, ma a temperatura ordinaria. Operando invece a bassa temperatura si può completamente neutralizzare con acido acetico diluito senza che la colorazione ricompaia [3]. Anche questi fenomeni hanno condotto a proporre formole diverse che crediamo inutile ancora riportare. Con le formole da me proposte, essi si spiegano, ammettendo con Baeyer [4] l'aper-

[1] L. Nichols e E. Meritt: Boltzmann-Festschrift, 1904, p. 890. Chem. Zentralblatt (1904) I, pag. 1426.

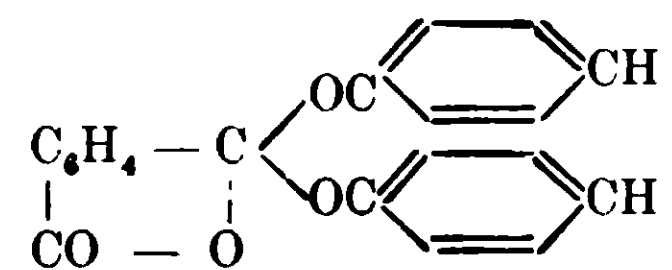
[2] Raoult Pictet, Comptes rendus, CXV, p. 814 (1892).

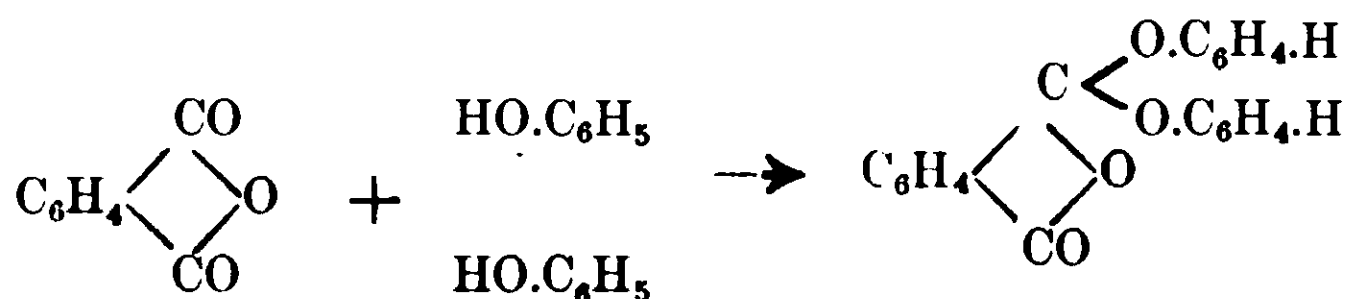
[3] Green: Z. Farb. u. Textil Chem., I, pag. 413 (1902); Perkin Proc. Chem. Soc., XX, pag. 50. Chem. Zentrablatt, 1904, I, pag. 1088.

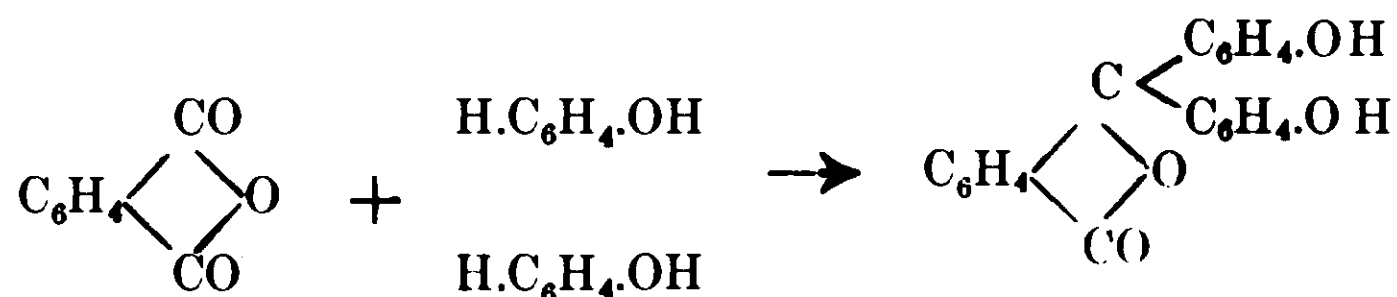
[4] Liebig's Ann., CCII, pag. 73 (1880) Vedi anche: Green e Perkin, l. c. Mc. Coy, American. Chem. J. XXXI. pag. 503; Chem. Zentral. 1904, II, pag. 149.

tura del gruppo lattonico con formazione del sale dell'acido diossi-trifenilicarbinolcarbonico.

Un'altra formola infine che potrebbe essere presa in considerazione per la fenolftaleina libera sarebbe la seguente:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C \begin{cases} OC\langle\rangle CH \\ OC\langle\rangle CH \end{cases} \\ | \qquad\quad | \\ CO \; - \; O \end{array}$$

con la quale si spiegherebbe la sua formazione per l'azione dell'anidride ftalica sul fenolo con la seguente equazione:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + \begin{array}{c} HO.C_6H_5 \\ HO.C_6H_5 \end{array} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{C<^{O.C_6H_4.H}_{O.C_6H_4.H}}_{CO}\rangle O$$

piuttosto che con quella ammessa dal Baeyer:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + \begin{array}{c} H.C_6H_4.OH \\ H.C_6H_4.OH \end{array} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{C<^{C_6H_4.OH}_{C_6H_4.OH}}_{CO}\rangle O$$

Anche con questa formola si avrebbero due ossigeni eterei nei quali dovrebbe risiedere la tendenza a passare, per azione degli alcali e di altri agenti, allo stato di ossigeno ossidrilico con un meccanismo di trasposizione che potrebbe trovare riscontro in quello dei diazoamidocomposti che si trasformano in amidoazo:

$$C_6H_5 . N = NH . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . NH_2$$

ma con la differenza che con la fenolftaleina la trasposizione si compirebbe con molta maggiore facilità ed è bilaterale. Le ulteriori nostre ricerche diranno quale di queste forme ossidiche da noi proposte per la fenolftaleina libera sia la preferibile.

PARTE SPERIMENTALE

I.

Determinazione degli idrogeni attivi della fenolftaleina e della fluoresceina.

Per queste determinazioni, come abbiamo ricordato avanti, abbiamo usato il metodo descritto recentemente da uno di noi, che consiste nel pesare la quantità di etano che si sviluppa quando si mette a reagire un composto contenente idrogeno attivo con magnesiletano in soluzione nell'etere isoamilico [1]. In questo modo si arriva a determinare il $^0/_0$ di idrogeno attivo ed il numero di esso contenuto nelle diverse molecole.

La fenolftaleina da noi usata proveniva della Casa Merk, e venne cristallizzata dall'alcool metilico: fondeva a 252°. Delle due forme note della fluoresceina: l'una gialla solubile in etere e alcool, ma molto labile; l'altra rosso-scura poco solubile nei sudetti solventi [2], abbiamo usata quest'ultima, e l'abbiamo ottenuta pura sciogliendo a caldo il prodotto che fornisce la casa Kahlbaum nell'alcool e precipitandola con acqua. In questo modo si ottiene la modificazione gialla, ma basta lasciarla in essicatore nel vuoto perchè dopo poco tempo si trasformi in quella rossa.

La prima esperienza che mirava a vedere se oltre ai gruppi ossidrilici anche il gruppo lattonico entrasse in reazione con le combinazioni organo-magnesiache venne eseguita nel seguente modo:

Preparato il magnesiletano secondo il solito metodo (da gr. 0,90 di Mg. e gr. 6,24 di C_2H_5 I disciolto in etere anidro) l'abbiamo fatto cadere, a poco a poco, operando al riparo dell'umidità, su gr. 3,18 di fenolftaleina, in presenza di etere assoluto. Dopo avere aggiunto qualche goccia del magnesilderivato si nota una colorazione rosea, virante al rosso intenso, la stessa di quella che la fenol-

(1) Per la pratica del dosaggio rimandiamo al citato lavoro.

(2) Nel fascicolo III del « Journal praktische Chemie » di quest'anno, pag. 97, H. von Liebig, chiama la modificazione gialla fluoresceina α. Ad essa poi aggiunge una modificazione β-γ-δ, che non sono altro che fluorescina con molecole diverse di solventi di cristallizzazione ed in rapporti differenti.

ftaleina dà con gli alcooli. Essa evidentemente si forma per traccia di magnesia contenuta nel magnesiletane. Non si nota invece sviluppo alcuno di gas, anche riscaldando a lungo a b. m. Per successiva aggiunta di acqua, mentre si forma della magnesia, abbiamo potuto raccogliere invece dell'etano ed in quantità corrispondente all'ioduro alcoolico impiegato; il che dimostra che non è avvenuta alcuna reazione tra la fenolftaleina e il magnesilcomposto. Difatti dopo aver acidificato con acido solforico diluito, è rimasto un prodotto solido, che sciolto nell'alcool e riprecipitato con acqua, dopo filtrazione, si ebbe bianchissimo ed a p. f. 252°, corrispondente a quello della fenolftaleina del fenolo.

Per caratterizzarla tuttavia ulteriormente ne abbiamo preparato l'ossima. A questo scopo gr. 0,7 di prodotto vennero disciolti in una soluzione di gr. 0,7 di idrato potassico in 7 cc. di acqua, e poi vi si aggiunse gr. 0,21 di cloridrato di Idrossilammina. Dopo aver riscaldato a ricadere per circa un quarto d'ora, vi versammo poche gocce di alcool ed indi dell'acido acetico fino a reazione acida. Si ottenne un precipitato giallo, cristallino che raccolto su filtro venne lavato ripetutamente con alcool. É insolubile in etere, in ligroina; solubile difficilmente a caldo in alcool, solubile in acido cloridrico e negli idrati alcalini; fonde a 212°, caratteri questi che corrispondono ail'ossima di Friedländer.

Risultati analoghi ottenemmo nel tentativo fatto di determinare quantitativamente il numero degli idrogeni attivi, in cui impiegammo come solventi l'etere isoamilico per il magnesiletano e la piridina per la fenolftaleina.

La fluoresceina che, nelle identiche condizioni impiegate per la fenolftaleina, non ci ha dato nessuna reazione per quanto riguarda il gruppo lattonico, ci ha mostrato invece, conformemente alla formola difenolica, due idrogeni attivi, come risulta dai seguenti valori ottenuti:

	Sostanza impiegata gr.	Etano trovato gr.	% in Ossidrili		Numero degli OH nella molecola	
			Trovato	Calcolato	Trovato	Calcolato
1	0,7890	0,1464	10,50	10,27	2,05	2
2	0,9363	0,1761	10,10	»	2,07	»
3	0,4723	0,0786	9,42	»	1,84	»

II

Sale monopotassico della fenolftaleina

A quanto a noi risulta il sale monopotassico della fenolftaleina non è stato mai ottenuto allo stato solido. Da molti invero si parla di sali alcalini della ftaleina del fenolo; ma non sono che soluzioni di questo indicatore in alcali, secondo rapporti stechiometrici, e di cui si sono serviti specialmente per la preparazione degli eteri e per determinare l'acidità della fenolftaleina, indirettamente, mettendo cioè in questo caso, un eccesso di fenolftaleina con un dato volume di idrato alcalino normale, filtrando e precipitando con acido solforico: dal peso della fenolftateina ricuperata hanno concluso per la formula di un sale bimetallico [1].

Di sali bimetallici alcalini allo stato solido si parla solo in una breve e recente comunicazione di C. Fleig alla Società chimica di Francia [2] ed in un lavoro, anch'esso recente, di R. Meyer e K. Marx [3]; di sale monopotassico invece nessun accenno, mentre è stato ottenuto anche un sale trimetallico da Kobert e Marschall in questi ultimi mesi [4] e pure da poco tempo, R. Meyer e F. Posner hanno descritto un sale di calcio della fenolftaleina [5], che è forse identico a quello

[1] Berichte, 38, 1318 (1905).
[2] Bullettin. 1909, I, pag. 54.
[3] Berichte, 41.2446 (19C8).
[4] Journal American Chemical Society. 33, p. 59 e 1779 (1911).
[5] Berichte 44, 1954, (1911).

di cui la fabbrica di colori di Elberfeld ha preso quasi due anni fa il brevetto di preparazione [1].

Il sale monopotassico della fenolftaleina è stato da noi ottenuto aggiungendo a gr. 7 di idrato potassico disciolto in poco alcool, gr. 20 di fenolftaleina pura in soluzione in quanto basta di alcool a caldo. Alle prime porzioni di soluzione di fenolftaleina aggiunta si nota la comparsa di colorazione rosso-violetta intensa che subito dopo diventa rosso-chiara; in seguito rimane stabile la colorazione rosso-violetta intensa. Il soluto limpido versato in cristallizzatore e messo nel vuoto su acido solforico, paraffina e ossido di calcio dopo ventiquattr'ore lascia depositare dei cristalli ben formati che vengono anzitutto separati dal solvente soprastante, poi lavati ripetutamente e con poco alcool, ed infine lasciati asciugare nel vuoto dopo averli spremuti per bene alla pressa. Polverizzati si presentano colorati in rosso-viola.

Tre determinazioni volumetriche ci hanno fornito i seguenti risultati:

1. Sostanza impiegata gr. 0,2141 : H_2SO_4 $N/_{10}$ cc. 5,66
2. Sostanza impiegata gr. 0,5234 : H_2SO $N/_{10}$ cc 14,30
3. Sostanza impiegata gr. 0,3853 : H_2SO $N/_{10}$ cc. 10,36

	Trovato			Calcolato per $C_{20}H_{13}O_4K$:	per $C_{20}H_{12}O_4K_2$
	1	II	III		
K	10,33	10,68	10,31	10,9	19,8

Corrisponde quindi al sale monopotassico, e la sua formazione riesce tanto più curiosa, in quantochè le proporzioni da noi usate corrispondono ad una molecola di fenolftaleina per due di idrato di potassio.

Questo sale s'idrolizza facilmente con l'acqua; è solubile in alcool, insolubile in benzolo, cloroformio ed etere. A conferma della sua formola aggiungiamo che si combina facilmente, in presenza di etere anidro, col cloruro di acetile e di benzoile, per dare rispettivamente un monoacetil ed un monobenzoilderivato, non ancora conosciuti. Di questi prodotti tratteremo in altro lavoro, appena avremo completato la preparazione di alcuni eteri per mezzo dello stesso sale,

[1] D. R. — P. 223969,23 febbraio 1909. A complemento ricordiamo che la stessa fabbrica, in data 7 agosto 1910, ha preso un brevetto per la preparazione di sali alcalini della fenolfatelina per uso farmaceutico.

preparazione che si riconnette alla tanto discussa costituzione chinonica degli stessi eteri.

Interessava invece per ora conoscere il comportamento del sale monopotassico rispetto ai composti organo-magnesiaci, con i quali abbiamo visto che la fenolftaleina libera non manifesta alcuno dei suoi ossidrili. Se il sale monopotassico infatti avesse potuto mostrare l'altro ossidrile rimasto libero, si sarebbe avuta la prova più diretta della costituzione da attribuire ai due composti. Ciò noi abbiamo potuto verificare sperimentalmente, servendoci anche in questo caso del metodo di cui abbiamo fatto parola precedentemente; abbiamo notato che il sale monopotassico della fenolftaleina reagisce facilmente con l'ioduro di magnesio-etile, sviluppando una quantità d'etar corrispondente ad un solo ossidrile.

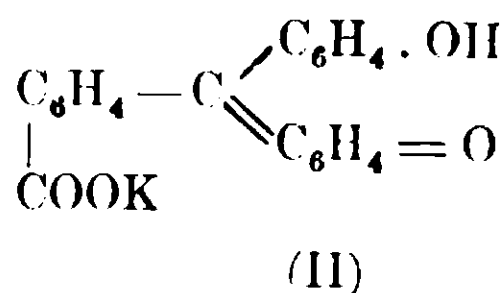
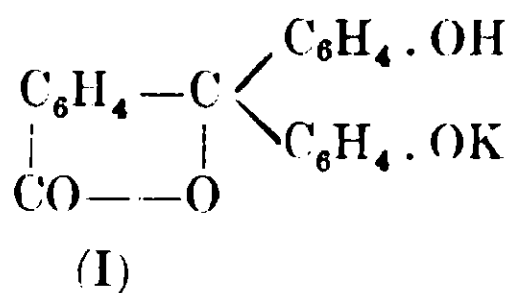
Qui sotto riportiamo i valori ottenuti:

	Sostanza impiegata gr.	Etano trovato gr.	°/₀ in Ossidrili		Numero degli OH nella molecola	
			Trovato	Calcolato	Trovato	Calcolato
1	0,3909	0,0360	5,21	4,30	1,18	1
2	0,4886	0,0460	5,53	»	1,11	»
3	0,5857	0,0541	5,22	»	1,09	»

La reazione venne fatta in presenza di piridina anidra che scioglie sufficientemente il fenolftaleato di potassio. Questa soluzione, appena viene a contatto con l'ioduro di magnesio-etile, in soluzione nell'etere isoamilico, dà subito luogo a sviluppo di etano, il tutto si riscalda fortemente e si ha scomparsa del colore viola. Agitando però, ritorna di nuovo questa colorazione, evidentemente in seguito alla dissoluzione di nuovo fenolftaleato di potassio; infatti questa scomparsa e ricomparsa di colorazione dura finchè non si nota più sale di potassio disciolto. Aggiungiamo che le suddette determinazioni vennero eseguite facendo svolgere la reazione a temperatura ordinaria, a bagno di acqua corrente, in caso contrario si ottengono dei valori troppo grandi.

Dimostrata la diversa costituzione della fenolftaleina libera e del suo sale monopotassico, per ciò che riguarda la presenza degli ossidrili, interessava vedere se un orientamento diverso si fosse verificato anche nel resto della molecola del sale monopotassico e precisamente nell'agguppamento acido. Due formole, come abbiamo visto, sono possibili, secondo le cognizioni che si hanno finora per il fenolftaleato monopotassico: la lattonica (I) e la chinonica (II):

$$\begin{matrix} C_6H_4-C\begin{matrix}\diagup C_6H_4.OH \\ \diagdown C_6H_4.OK\end{matrix} \\ | \qquad\quad | \\ CO——O \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} C_6H_4-C\begin{matrix}\diagup C_6H_4.OH \\ \diagdown\!\!\diagdown C_6H_4=O\end{matrix} \\ | \\ COOK \end{matrix}$$

(I) (II)

Tutti e due contengono gruppi capaci di reagire con i derivati magnesiaci.

Dall'esperienza invece da noi eseguita fra 4 mol. d'ioduro di magnesio etile, in soluzione nell'etere anidro, con una molecola del sale di potassio abbiamo potuto soltanto confermare la presenza del gruppo ossidrllico, avendo ottenuto in definitiva, dopo il solito trattamento con acqua e acido solforico, fenolftaleina inalterata.

È nostra intenzione tuttavia d'insistere su questa reazione, sostituendo al sale monopotassico gli eteri mono e bialchilici.

III.

Ammoniaca e fenolftaleina.

Abbiamo già ricordato che l'ammoniaca, come pure la trietilammina, arrossano soltanto le soluzioni acquose e non quelle alcooliche di fenolftaleIna. L'anilina, la toluidina, la dimetilanilina e la piridina non arrossano invece affatto le soluzioni di fenolftaleina, e dai solutl ammoniacali, per evaporazione, si arriva a scacciare tutta l'ammoniaca. Nostro scopo era di ottenere il sale ammoniacale per azione dell'ammoniaca secca sulla soluzione in etere anidro, ma anche in queste condizioni non si forma alcun precipitato e nessuna colorazione.

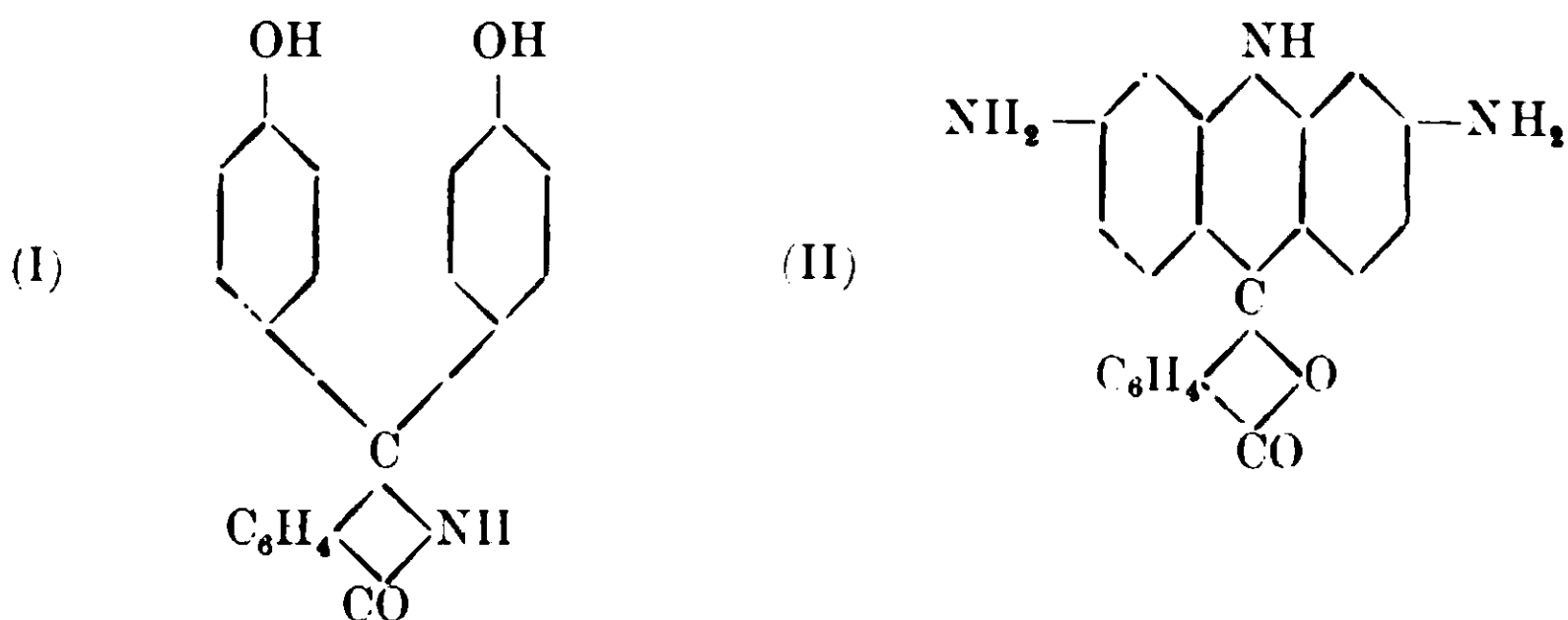
La fluoresceina invece fornisce un precipitato rosso giallo che è il suo sale ammoniacale, il quale però perde tutta l'ammoniaca se

lasciato all'aria, e nel corso di questo lavoro, H. von Liebig [1] è riuscito addirittura ad isolare un sale della fluoresceina della composizione $C_{20}H_{11}O_5NH_4 + C_2H_5OH$, per evaporazione di una soluzione alcoolica ammoniacale di fluoresceina, con comportamento quindi del tutto differente di quello della fenolftaleina.

Non ci sembra poi privo d'interesse il fatto che l'ammoniaca, anche in soluzione acquosa ed a elevata temperatura e pressione, non fornisce come sarebbe d'aspettarsi un derivato amidato, per sostituzione di $-NH$ agli ossidrili fenolici, ma dà invece la monoimmide (I), come abbiamo già ricordato e diremo più diffusamente tra breve, per sostituzione dell'ossigeno anidridico con un $=NH$.

La fluoresceina, al contrario, in analoghe condizioni [2] conduce al composto amidato (II):

(I) OH OH — C — C_6H_4 NH CO

(II) NH — NH_2 — NH_2 — C — C_6H_4 O CO

sostituendo nello stesso tempo l'ossigeno che chiude i due nuclei.

IV.

Piridina e fluoresceina.

Mentre la fenolftaleina, sciolta in piridina, abbandona a poco a poco il suo solvente, facendo invece una soluzione satura a caldo di fluoresceina in piridina Kahlbaum anidra e filtrando si depositano subito per raffreddamento dei piccoli cristalli che spremuti per bene ed asciugati nel vuoto su potassa recentemente fusa, si mostrano colorati in giallo arancio. Fondono nettamente a 95°, dando un liquido limpido colorato in giallo arancio oscuro. Se si continua

(1) L. c.
R. Meyer, Oppelt., Berichte, 21 3377, 24, 1413 e 1414.

a riscaldare il tubetto a p. f. oltre i 130°, a poco a poco va via la piridina e rimane un residuo solido, colorato nel rosso della fluoresceina, ma un po' più scuro, che a 270° non è ancora fuso.

Il prodotto, ottenuto sciogliendo la fluoresceina in piridina, è facilmente solubile a freddo in alcool, solubile in etere etilico in seguito a leggero riscaldamento, alquanto solubile in benzolo a caldo, insolubile in etere di petrolio. Volendolo cristallizzare però da alcuni di questi solventi abbiamo notato che si altera, e specialmente con l'alcool la cui soluzione, dopo filtrazione e concentramento, dà senz'altro fluoresceina rossa. Cristallizzata invece dal benzolo anidro si ottiene un composto cristallino, giallo, che al p. di f. presenta i seguenti caratteri: a 95° incomincia da giallo canarino a diventare giallo più carico; a 100° diventa rosso e poi ancora sempre più rosso carico senza fondere, essendosi trasformato in fluoresceina.

L'analisi del prodotto ottenuto per cristallizzazione dal benzolo, dopo averlo lasciato asciugare nel vuoto su potassa e paraffina, ha dato i seguenti numeri:

Sostanza impiegata gr. 0,2671 : CO_2 gr. 0,7172; H_2O gr. 0,1048.

Sostanza impiegata gr. 0,2812: N cc. 14,20 a 18° e 755 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{20}H_{12}O_5 + (C_5H_5N)_2$: C 73,44; H 4,52; N 5,71

Trovato %: C 73,23; H 4,35; N 5,79

Corrisponde quindi al sale bipiridico della fluoresceina, mentre per il monopiridico si calcola: C 72,96; H 4,16; N 3,41, e per il tripiridico si ha: C 73,78; H 4,78; N 7,39.

Se si cristallizza tuttavia il prodotto di partenza dall'etere etilico favorendo la dissoluzione a debole calore, e si asciuga sempre su potassa e paraffina, allora il p. f. rimane costante, cioè di 95°, ed all'analisi si ottengono numeri che concordano per la formola di un sale tripiridico.

1° Sostanza impiegata gr. 0,4918: N cc. 34 a 18°,5 e 751 mm.

2° Sostanza impiegata gr. 0,3337: N cc. 22,20 a 15° e 737 mm.

	Trovato % I	Trovato % II	Calcolato per $C_{20}H_{12}O_5 + (C_5H_5N)_3$
N	7,83	7,51	7,39

Questo sale tripiridico oltre che per azione dei solventi si trasforma nel bipiridico, quando lo si lascia in essicatore nel vuoto, su

acido solforico e paraffina. Ciò avviene già dopo 24 ore, come ci ha mostrato la variazione del p. f. e l'analisi:

Sostanza impiegata gr. 0,5977: N cc. 30,6 a 20° e 753 mm.

Calcolato per $C_{20}H_{12}O_5 + (C_5H_5N)_2$: N 5,71

Trovato °/₀: N 5,77

e non si riscontra ulteriore trasformazione anche se lasciato nello stesso ambiente per alcuni giorni.

Tuttavia dopo due mesi di esposizione su acido solforico, due determinazioni di azoto ci hanno fornito i seguenti risultati:

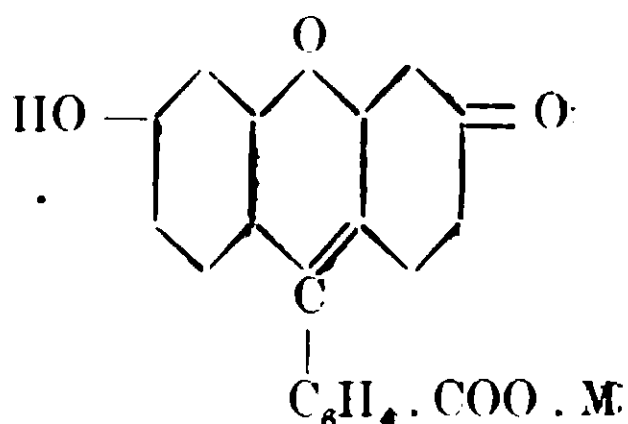
1° Sostanza impiegata gr. 0,2960: N cc. 10,60 a 24° e 761 mm.

2° Sostanza impiegata gr. 0,3401: N cc. 12,60 a 26° a 756 mm.

	Trovato °/₀		Calcolato per	
	I	II	$C_{20}H_{12}O_5 . C_5H_5N$	$C_{20}H_{12}O_5(C_5H_5N)_2$
N	4,00	4,13	3,41	5,71

Si ottengono cioè dei numeri che si avvicinano di più al calcolato per un sale monopiridico, e ciò trova riscontro nella formazione del sale ammoniacale che, come abbiamo visto, presenta analoga costituzione: $C_{20}H_{12}O_5 . NH_4$.

Questa tendenza alla formazione di sali monosostituiti della fluoresceina, milita poi a favore della formola chinoide che si è assegnata agli stessi sali:

HO — [struttura chinoide] = O, con C — $C_6H_4 . COO . M$

per la maggiore basicità del carbossile rispetto a quella degli ossidrili fenolici della formola lattoide.

Analoga considerazione si può trarre anche dalla formazione del sale monopotassico della fenolftaleina da noi ottenuto, e dall'insieme ne risulta il potere diverso che i differenti prodotti basici esercitano in queste trasformazioni.

L'ammoniaca e la piridina ed altre basi organiche non si combinano colla fenolftaleina; tuttavia, stando alla comparsa della colorazione come indice della trasformazione della formola ossidica in chinoide, essa non avviene affatto per azione della piridina, dell'anilina,

della toluidina e della dimetilanilina, che danno soluzioni incolore di fenolftaleina; con l'ammoniaca e la trietilammina che fanno diventare rossa la fenolftaleina solo in soluzione acquosa, la trasformazione è solamente passeggera, diviene invece stabile per azione degli idrati alcalini.

Con la fluoresceina invece si nota un crescendo di attività che va non solo per l'ammoniaca, sia in soluzione acquosa che alcoolica, ma anche per basi più deboli quali la piridina, l'una e l'altra infatti forniscono dei sali stabili. Questa diversa azione non manca poi di esplicarsi anche impiegando soluzioni concentrate ed operando a pressione e temperatura elevata: abbiamo detto in proposito dell'azione dell'ammoniaca acquosa in tubi chiusi, e merita essere ricordato ancora il comportamento diverso dei due indicatori verso gli alcali concentrati.

La formazione infine anche di un sale tripiridico, dovendosi escludere a priori l'apertura dell'ossigeno anidridico-fenolico per avere operato con prodotti anidri, fa ammettere la formazione di prodotti a catena di più molecole di piridina, come con i magnesilcomposti, descritti da uno di noi [1], dei quali il prodotto tripiridico ripete il carattere d'instabilità [2].

V.

Fenolftaleinimide e determinazione dei suoi idrogeni attivi.

Abbiamo preparato la monoimidefenolftaleina secondo il citato metodo di Baeyer e Burkhardt, riscaldando cioè in tubi chiusi per tre ore fra 160° e 170° una parte in peso di fenolftaleina per 10 di soluzione acquosa di NH_3 concentrata. Per ottenerla facilmente pura abbiamo trovato conveniente il seguente processo: La soluzione gialla ammoniacale che si ottiene a reazione compiuta, viene anzitutto riscaldata per eliminare la maggior parte dell'ammoniaca, e poi trattata con acido minerale diluito. Si ottiene così un precipitato bianco

(1) B. Oddo, Gazz. chim. ital., *37*, I, 568 (1907).

(2) Con la fenolftaleina libera, che contieme oltre all'ossigeno anidridico, anche due ossigeni eterei evidentemente il carattere d'instabilità diventa maggiore, per cui non si riesce ad isolare alcun prodotto. (Vedi in proposito i prodotti polichinoleici descritti da uno di noi, l. c.).

giallastro che si fa bollire prima due volte con acqua, poi dopo averlo lasciato asciugare, si discioglie nell'alcool e si fa bollire a ricadere per circa un'ora in presenza di carbone animale. Filtrando la soluzione alcoolica incolora vi si aggiunge dell'acqua fino ad ottenere un torbido permanente. Ritornando a questo punto a riscaldare si separano dei piccoli cristalli bianchi a p. f. 262°. Sono insolubili in toluene, etere isoamilico e ligroina, si disciolgono bene invece in piridina, e noi abbiamo usato quest'ultimo solvente allo stato anidro, per il dosaggio degli idrogeni attivi, che avrebbero dovuto corrispondere al numero di tre secondo la formola che finora si è attribuita a questo prodotto.

Esso invece non mostra che un solo idrogeno attivo, come risulta dai seguenti valori ottenuti:

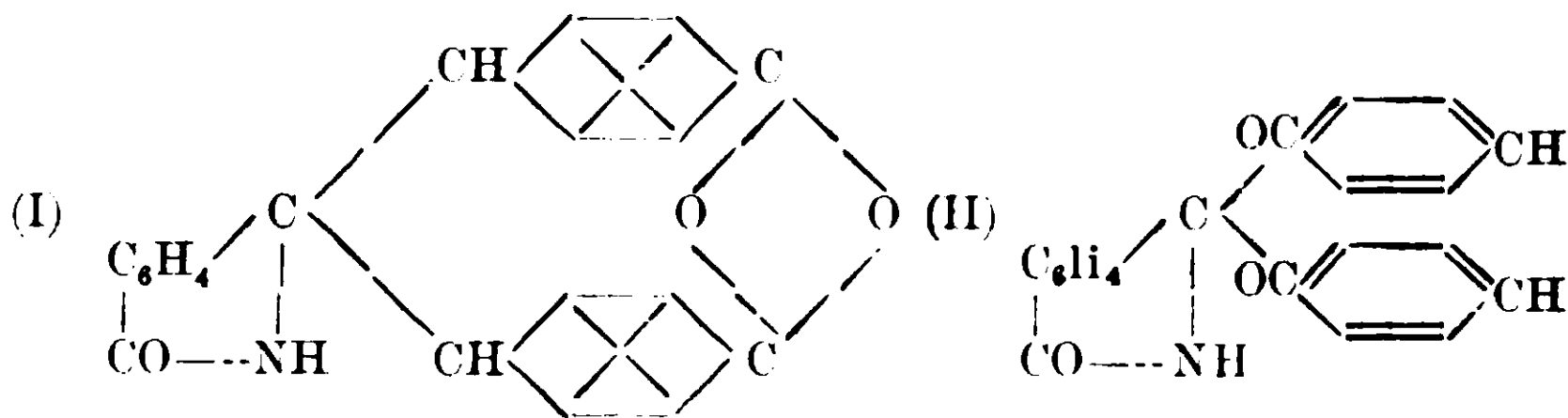
Sostanza impiegata gr. 0,9516: C_7H_8 gr. 0,0870.

Trovato °/o	Calcolato per		
	$C_{20}H_{14}O_3(NH)$	$C_{20}H_{13}O_2(NH)(OH)$	$C_{20}H_{13}(NH)(OH)_2$
H 0,30	0,31	0,93	0,95

Numero degli idrogeni attivi trovato 0,96

Calcololato per $C_{20}H_{14}O_3(NH)$ 1,00

e quindi in analogia a quanto abbiamo detto per la fenolftaleina deve corrispondere anche alla monoimidefenolftaleina una delle formole costituzionali:

(I) [formula di struttura: C_6H_4 — C(—CH...C—O—C...CH) ; CO—NH]   (II) [formula di struttura: C_6H_4 — C(OC...CH)(OC...CH) ; CO—NH]

come abbiamo detto avanti

VI.

Acetilderivati della imidofenoftaleina.

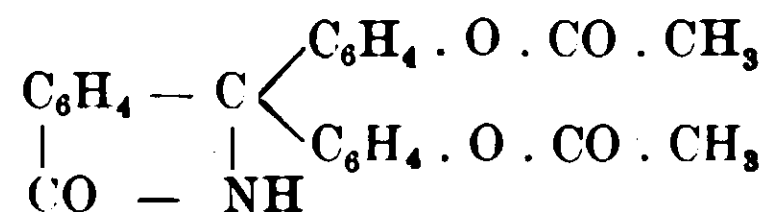
G. Errera e G. Gasperini [1] hanno preparato un diacetilderivato facendo bollire per un'ora l'imidofenolftaleina con anidride acetica in eccesso, aggiungendo quindi alcool, svaporando fino a secco a b. m.

[1] l. c.

e cristallizzando il residuo dall'alcool. Si deposita una polvere cristallina bianca a p. f. 254°-256° che corrisponde appunto al diacetilderivato. Operando nelle stesse condizioni d'esperienza con la bromoimidefenolftaleina che gli stessi Autori hanno preparato, si forma invece il triacetilderivato per sostituzione cioè anche dell'idrogeno imidico.

Nel dubbio che questa differenza di comportamento potesse essere eliminata facendo bollire a ricadere per più lungo tempo la moimide fenolftaleina con anidride acetica, noi l'abbiamo lasciata bollire per 7 ore circa ed abbiamo preferito decomporre l'eccesso di anidride acetica con acqua. In questo modo si forma un abbondante precipitato sotto forma di polvere fina molto bianca che per cristallizzazione frazionata dall'alcool etilico ci ha permesso di separare due sostanze, una (A) a p. f. 254-256°, l'altra (B) fondente a 238°.

Sostanza A. — Questo prodotto corrisponde al biacetilderivato della fenolftaleinimide :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad \diagup C_6H_4 . O . CO . CH_3 \\ C_6H_4 - C \\ \,| \qquad\quad | \;\diagdown C_6H_4 . O . CO . CH_3 \\ CO \; - \; NH \end{array}$$

come ci dimostrò la seguente determinazione del numero degli acetili.

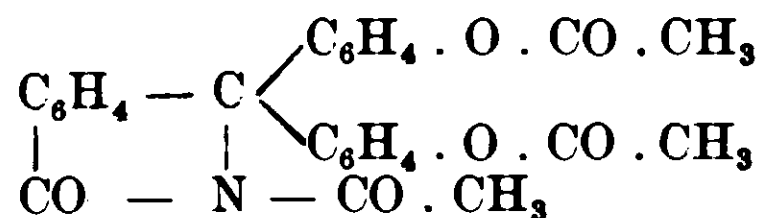
Sostanza impiegata gr. 0,4662 diedero gr. 0,1432 di acido acetico.

Calcolato per $C_{20}H_{13}O_3(CO . CH_3)_2 : CH_3 . - COOH$ 29,89.

Trovato °/₀ : » 30,71.

La presenza del gruppo imidico venne confermata inoltre determinando col solito metodo gl'idrogeni attivi. Facendo bollire per circa 20 ore a ricadere il biacetilderivato con anidride acetica si trasforma nella :

Sostanza B. a p. f. 238°, identica cioè al prodotto ottenuto per cristallizzazione frazionata e corrisponde al triacetilderivato della fenolftaleinimide :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad \diagup C_6H_4 . O . CO . CH_3 \\ C_6H_4 - C \\ \,| \qquad\quad | \;\diagdown C_6H_4 . O . CO . CH_3 \\ CO \; - \; N - CO . CH_3 \end{array}$$

1° Sostanza impiegata gr. 0,3005 diedero gr. 0,1230 di acido acetico.

2° Sostanza impiegata gr. 0,4282 diedero gr. 0,1746 di acido acetico.

Calcolato per $C_{20}H_{12}O_3(CO.CH_3)_3$: $CH_3.COOH$ 40,95.

Trovato $^0/_0$: 1° » 40,64.
2° » 40,80.

Il triacetilderivato della imidofenolftaleina si differenzia anche cristallograficamente dal composto biacetilico.

Il Prof. Ing. Maddalena che cortesemente volle esaminarli al microscopio ci ha comunicato quanta segue :

« La sostanza si presenta come un aggregato di cristallini minutissimi la cui massima dimensione nel senso dell'allungamento non supera un decimo di millimetro. Esaminati al microscopio, immersi in essenze di noto indice di refrazione, questi cristallini si rivelano prismetti sottili più o meno lunghi perfettamente trasparenti : per lo più sono terminati regolarmente alle estremità, ma talora ad una di esse e più di rado a tutte e due presentano due facette di prisma.

Le poche sezioni trasversali che ho potuto osservare nei preparati sono rombe, solo raramente quadrate. L'estensione è nettamente inclinata rispetto alla direzione di massimo sviluppo e l'angolo di estensione varia da 5°,30 a 8°,15.

L'angolo degli assi ottici è assai piccolo, il segno ottico è negativo, la doppia refrazione elevata.

Per questi caratteri e per altri che sarebbe troppo lungo e non opportuno quì enumerare, ritengo che questa sostanza cristallizzi nel sistema triclino. Essa è dunque senza dubbio diversa anche dal punto di vista cristallografico, da quella descritta dal Prof. La Valle (1). Ho esaminato pure alcuni preparati di questa sostanza ed ho potuto verificare la costanza dell'estinsione parallela e le altre proprietà descritte dal La Valle ».

Per la saponificazione dei due acetilderivati ci siamo serviti di soluzione $^N/_2$ di idrato sodico favorendo la dissoluzione dei prodotti con alcool.

(1) Si riferisce alla biacetilimidofenolftaleina della quale si trova riportato lo studio cristallografico nel citato lavoro di Errera e Gasparini.

VII.

Determinazioni ebullioscopiche.

a) *Solvente alcool metilico* (K = 8,9).

Abbiamo usato dell'alcool metilico il più possibile puro: a questo scopo quello che fornisce la casa Kahlbaum, venne anzitutto tenuto per 24 ore su solfato di rame anidro e poi distillato ripetutamente sul sodio. In questo modo abbiamo raccolto un alcool che bolliva a 67-68° alla pressione di 763 mm. ed ecco i risultati ottenuti con la fenolftaleina.

	Conc. °/o	Innalz. term.	M.
1°	2,33	0°,110	647,81
2°	3,02	0°,040	671,95
3°	3,62	0°,056	575,32
4°	4,28	0°,067	568,53
5°	5,06	0°,066	682,33
6°	5,16	0°,090	510,36
7°	6,26	0°,097	574,37
8°	9,52	0°,182	465,53
9°	9,68	0°,173	497,98
10°	14,79	0°,330	398,88
11°	18,52	0°,420	392,14
12°	20,12	0°,501	357,42
		media =	536,90

Calcolato per $C_{20}H_{14}O_4$: M = 318,11.

Al di là di questa concentrazione la fenolftaleina non è più solubile in alcool metilico.

b) *Solvente acetone* (K = 16,7).

L'acetone che abbiamo usato è stato purificato per distillazione frazionata, raccogliendo le parti intermedie, in modo che da un litro e mezzo di liquido, si ottennero circa 300 cc. di solvente puro, raccolti fra 56°,2 e 56°,5 alla pressione di 748 mm.

	Conc. %	Innalz. term.	M.
1°	0,55	0°,014	657,07
2°	1,24	0°,031	668,00
3°	2,34	0°,058	673,75
4°	3,76	0°,090	697,68
5°	5,22	0°,160	544,83
6°	6,78	0°,277	408,75
7°	9,28	0°,395	392,34
8°	13,85	0°,682	339,14
9°	17,05	0°,836	340,59
10°	20,04	1°,051	318,42
11°	33,69	1°,215	325,61
		Media =	485,10

c) *Solvente piridina* (K = 30,1).

Si impiegò piridina Kahlbaum e l'abbiamo resa anidra lasciandola sull'ossido di bario per circa 24 ore; indi l'abbiamo filtrata a riparo dell'umidità e, previa aggiunta di alcune gocce di acido solforico fumante, l'abbiamo distillata raccogliendo la porzione che bolliva a 115°.

	Conc. %	Innalz. term.	M.
1°	1,25	0°,131	287,21
2°	3,19	0°,361	265,98
3°	5,09	0°,548	279,58
4°	6,99	0°,770	273,24
5°	7,96	0°,902	265,62
6°	9,84	1°,056	280,47
7°	11,16	1°,245	271,96
8°	12,73	1°,406	272,52
9°	15,17	1°,482	308,10

In piridina abbiamo fatto anche delle determinazioni colla fluoresceina e siamo giunti ai seguenti risultati:

	Conc. %	Innalz. term.	M.
1°	0,49	0°,110	134,08
2°	0,68	0°,168	121,83
3°	2,04	0°,298	206,05
4°	3,14	0°,408	231,65
5°	4,55	0°,597	229,40
6°	6,71	0°,601	336,05
7°	8,02	0°,798	302,50
8°	9,46	0°,928	306,83
9°	15,61	1°,419	331,12
10°	16,98	1°,458	350,54

Calcolato per $C_{20}H_{12}O_5$: M = 332,09 .

VIII.

Determinazioni crioscopiche.

Abbiamo usato il fenolo, l'anilina, la dimetilanilina, il veratrolo e di tutti si procedette prima ad una accurata purificazione.

Le seguenti determinazioni si riferiscono alla fenolftaleina, e non abbiamo potuto estenderle alla fluoresceina essendo poco o nulla solubile in essi solventi.

a) *Solvente fenolo* (K = 76).

	Conc. %	Abbass. term.	M.
1°	0,49	0°,130	281,23
2°	1,38	0°,341	307,56
3°	1,92	0°,480	304,00
4°	2,84	0°,632	341,51
5°	3,11	0°,780	303,02
6°	3,57	0°,904	300,00
7°	5,41	1°,318	311,95
8°	8,16	2°,023	306,56
9°	12,41	3°,058	308,42

b) *Solvente anilina* (K = 58,6).

	Conc. °/o	Abbass. term.	M.
1°	1,41	0°,803	102,89
2°	3,56	1°,934	107,96
3°	5,35	1°,001	156,37
4°	9,77	2°,738	209,10
5°	12,37	3°,069	236,19

c) *Solvente dimetilanilina* (K = 58).

	Conc. °/o	Abbass. term.	M.
1°	0,82	0°,195	243,89

La fenolftaleina in dimetilanilina è difficilmente solubile. Per poter fare questa unica concentrazione abbiamo dovuto aiutare la dissoluzione riscal- dando a b. m.

d) *Solvente veratrolo* (K = 64).

	Conc. °/o	Abbass. term.	M.
1°	0,49	0,127	246,92
2°	1,74	0,429	259,58
3°	3,46	0,815	371,70
4°	4,68	1,115	268,62
5°	6,13	1,429	274,54

Anche con questo solvente per ottenere le ultime concentrazioni si è dovuto favorire la dissoluzione riscaldando a b. m.

Queste ricerche verranno continuate con altre ftaleine.

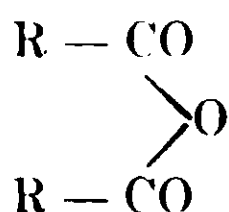
Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università — Luglio 1912.

Sulla aceteina del fenolo.

Nota preliminare di E. VASSALLO

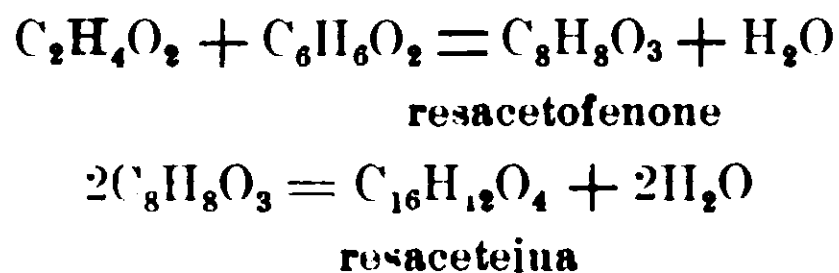
Dopo che Baeyer [1], nel 1876, pubblicò il suo primo lavoro sulle ftaleine e loro derivati, molti si occuparono ampiamente dei prodotti di condensazione di altre anidridi chiuse e di acidi bicarbossilici coi fenoli.

Questa stessa reazione venne estesa ad alcune soltanto delle anidridi aperte tipo:

$$\begin{matrix} R - CO \\ \qquad \rangle O \\ R - CO \end{matrix}$$

ed ai loro acidi, specialmente per opera del Nencki e dei suoi allievi.

Nel 1881 Nencki e Sieber trattano [2] dei prodotti di condensazione della resorcina con gli acidi acetico e butirrico, con l'acido gallico e succinico per mezzo del cloruro di zinco. Col primo acido ottengono un prodotto cristallizzato p. f. 142°, che all'analisi dà valori corrispondenti alla formula greggia $C_{16}H_{12}O_4$, che chiamano resaceteina. Risulterebbe dalla condensazione di due molecole di resacetofenone $C_8H_8O_3$ che si formerebbe in una prima fase della reazione:

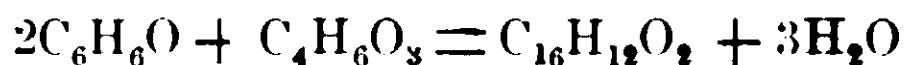
$$C_2H_4O_2 + C_6H_6O_2 = \underset{\text{resacetofenone}}{C_8H_8O_3} + H_2O$$

$$2C_8H_8O_3 = \underset{\text{resaceteina}}{C_{16}H_{12}O_4} + 2H_2O$$

Nello stesso tempo separano un altro prodotto, che credono essersi formato per condensazione di tre molecole di resacetofenone, e lo chiamano acetofluoresceina:

$$3C_8H_8O_3 = C_{24}H_{18}O_5 + 3H_2O + O$$

Nel 1882 Rasinski [3] estende il lavoro di Nencki ad altri fenoli sostituendo anche all'uso degli acidi quello delle loro anidridi: per condensazione dell'anidride acetica col fenolo ordinario ottiene un prodotto amorfo, che chiama fenaceteina, della formola greggia $C_{16}H_{12}O_2$ e non lo studia ulteriormente:

(1) Berichte, IX, p. 1230.
(2) Journ. f. Prakt. Ch. T. 23, p. 147-157 e p. 537-546.
(3) Journ. f. Prakt. Ch. T. 26, p. 53.

$$2C_6H_6O + C_4H_6O_3 = C_{16}H_{12}O_2 + 3H_2O$$

fenolo an. acetica fenaceteina

Condensando l'acido acetico con l'orcina, aiutando l'azione del cloruro di zinco per mezzo di $POCl_3$, ottiene invece un prodotto cristallizzabile p. f. 142°, che chiama orcaceteina:

$$2C_6H_3 . CH_3(OH)_2 + 2C_2H_4O_2 = C_{18}H_{16}O_4 + 4H_2O$$

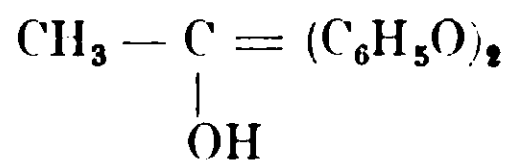
orcina ac. acetico orcaceteina

di cui prepara qualche derivato per cercare di mostrarne la costituzione.

In seguito questi studi vennero abbandonati.

Avendo dovuto ritornare B. Oddo ed io a riprendere in esame la struttura delle ftaleine, che si riteneva definitiva fin'ora ([1]), nel fare la revisione dei composti di questo tipo, mi è sembrato non privo d'interesse di comprendere quella di tali prodotti, derivati cioè dall'azione degli acidi grassi monobasici e delle loro anidridi sui fenoli.

Nelle mie ricerche ho impiegato come mezzo condensante l'acido solforico invece del cloruro di zinco, con risultati certamente migliori e subito più decisivi. Sebbene anche in questo caso col fenolo ordinario che ho cimentato finora, si ottenga un prodotto che non si riesce a cristallizzare, la composizione centesimale di esso e le proprietà risultano anzitutto notevolmente diverse da quello del prodotto ottenuto dal Rasinski. Egli infatti ne calcola, come ho detto, la formola grezza $C_{16}H_{12}O_2$, mentre per il mio prodotto si ricava $C_{14}H_{14}O_3$. Questa formola corrisponde a quella del metildifenolcarbinolo:

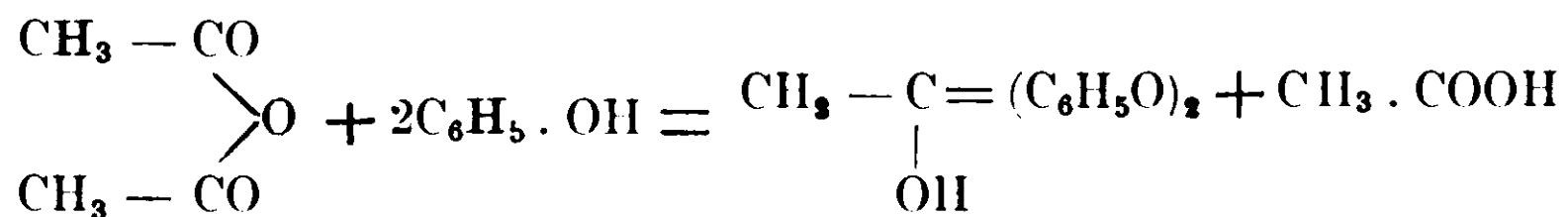
$$CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} = (C_6H_5O)_2$$

e vi corrisponde pure il comportamento della sostanza.

Lasciando per ora impregiudicata la quistione se ai due residui fenolici della sostanza libera si debba attribuire la funzione ossidrilica C_6H_4OH o una delle due eteree $C_6H_5\langle{}^{O}\rangle$ o $-O . C_6H_5$ ammessa da B. Oddo e da me sulla fenolftaleina (ciò che mi propongo di defi-

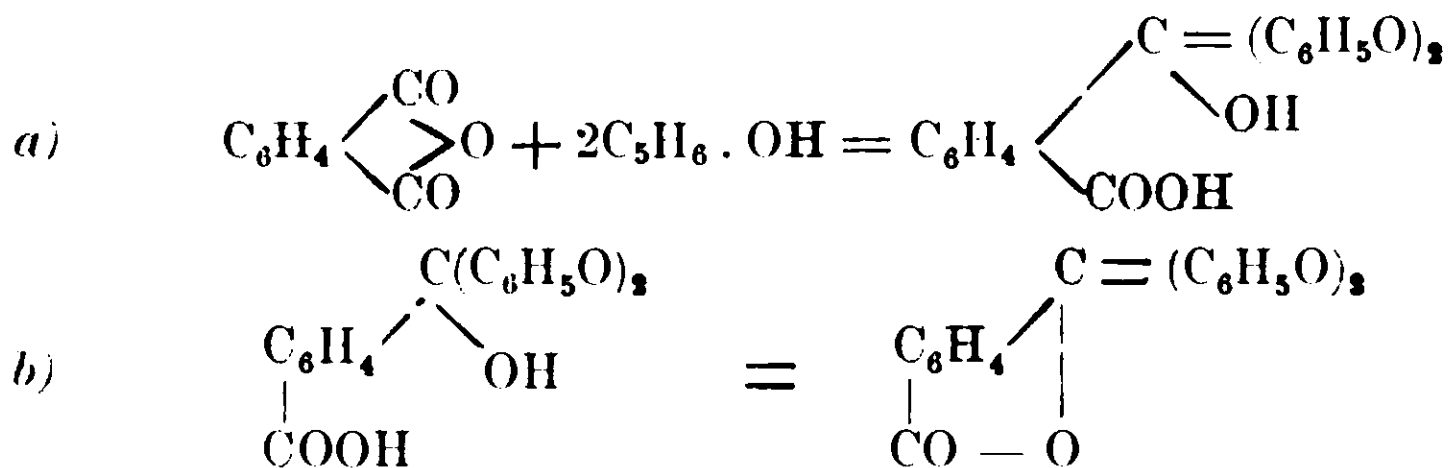
([1]) Vedi memoria di B. Oddo e mia in questo volume della Gazzetta dal titolo «Sulla costituzione delle ftaleine e dei loro derivati».

nire analogamente a quanto si è fatto, nella citata memoria, per mezzo dei magnesilcomposti), mi limiterò a dire che la mia sostanza al pari delle ftaleine si comporta da indicatore con gli acidi e con le basi; e per azione dell'anidride acetica fornisce un monoacetilderivato della composizione voluta.

Quindi la reazione tra anidride acetica e fenolo nelle condizioni da me usate si può esprimere fin da ora nel modo seguente:

$$\begin{matrix} CH_3 - CO \\ \quad\quad > O \\ CH_3 - CO \end{matrix} + 2C_6H_5 . OH = \begin{matrix} CH_3 - C = (C_6H_5O)_2 \\ | \\ OH \end{matrix} + CH_3 . COOH$$

Da questa equazione risulta ad evidenza che il meccanismo d'azione dell'anidride acetica sul fenolo è del tutto paragonabile a quello dell'anidride ftalica. Per facilitarne il confronto scrivo questa in due tempi:

a) $$C_6H_4 \begin{matrix} / CO \\ \quad > O \\ \backslash CO \end{matrix} + 2C_5H_6 . OH = C_6H_4 \begin{matrix} / C = (C_6H_5O)_2 \\ \quad\quad \backslash OH \\ \backslash COOH \end{matrix}$$

b) $$\begin{matrix} C(C_6H_5O)_2 \\ C_6H_4 \; / \quad \backslash OH \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} C = (C_6H_5O)_2 \\ C_6H_4 \; / \quad | \\ | \quad\quad | \\ CO - O \end{matrix}$$

La diversità quindi sta soltanto nel fatto che con le anidridi a catena aperta la funzionalità acida che si genera viene a costituire una molecola a sè (l'acido acetico) e così può restare la funzione carbinolica inalterata nell'altra molecola; mentre con quella ciclica il carbossile essendo legato alla medesima molecola nella quale si trova la funzione alcoolica, ed alla distanza favorevole 1-4, reagiscono e l'anello ritorna a chiudersi (o ciò che è lo stesso resiste e non si apre nell'anidride d'origine chiusa) per formare il gruppo lattonico.

Continuerò queste ricerche con altre anidridi alifatiche ed altri fenoli.

PARTE SPERIMENTALE.

I.

Fenolo ed anidride acetica.

Gr. 100 di fenolo (2 mol.) vengono mescolati in ambiente anidro con gr. 50 (una mol.) di anidride acetica e vi si aggiungono lentamente agitando, 30 gr. di acido solforico puro, concentrato. L'operazione si compie in un pallone munito di refrigerante a ricadere e riscaldato con un bagno di lega in cui pesca un termometro, per regolare la temperatura. A 80° la miscela comincia ad imbrunire, dopo qualche tempo piccole porzioni di essa, arrestando il riscaldamento a diversa temperatura, vengono ripetutamente saggiate con acqua alcalina. La colorazione rossa che compare, segno evidente che si è iniziata la formazione del prodotto di condensazione, non si rivela che nella porzione saggiata, fermando la temperatura a 130°. Si mantiene perciò per un'ora la miscela a tale temperatura, perchè, oltrepassandola si potrebbe arrivare a prodotti di diversa condensazione. Lasciata quindi raffreddare, la miscela viene versata, in una capsula, in acqua e fatta bollire ripetutamente con nuova acqua dopo successivi raffreddamenti. Ciò per liberare, il più possibile, il prodotto dal fenolo che può contenere. Raffreddando la massa, si rapprende sotto forma di una lacca nera con riflessi verdognoli, che viene raccolta, asciugata e polverizzata in un mortaio.

Ha ancora forte odore di fenolo ed in polvere è di colore rosso sangue; viene quindi asciugata ulteriormente per studiarne i caratteri generali.

Questo prodotto è solubilissimo negli alcali diluiti con colore rosso carminio ed in quelli concentrati con colorazione rosso mattone; dagli alcali precipita per aggiunta di un acido diluito, raggrumandosi ed assumendo un colore giallo-rosso.

È solubilissimo nell'alcool etilico, nell'acetone e negli alcooli superiori, pochissimo nell'etere, nella ligroina, affatto nel benzolo e nell'etere di petrolio. Da tutti i solventi si deposita in masse viscose.

Per poterlo purificare, ne ho sottoposto due porzioni a due operazioni differenti per confrontare in seguito i dati analitici.

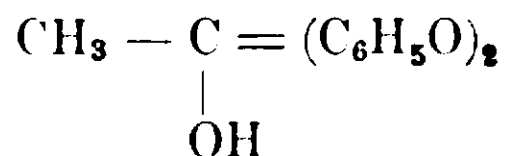
a) 5 gr. di prodotto greggio vengono disciolti a freddo in alcali

diluito al 5 $^0/_0$, agitando parecchio tempo. A soluzione completa si filtra e si precipita la sostanza dalla soluzione mediante una corrente di acido carbonico; si raccoglie su filtro alla pompa, si lava a lungo e si asciuga; quando è secca conserva la colorazione rosso sangue caratteristica ed ha le stesse proprietà di prima. Fonde tra 180-200°. Questo prodotto ritiene un leggero odore di fenolo per cui ho ricorso a due ulteriori purificazioni precipitandolo dalla soluzione alcoolica, cioè versando questa in una grossa bevuta con molta acqua, leggermente acida per acido cloridrico, e sbattendola rapidamente. Un precipitato rosso fioccoso si raduna alla superficie e viene raccolto alla pompa su filtro, lavato a lungo con acqua alcoolica; si lascia indi seccare e poi si mette nel vuoto per alcuni giorni. Presenta il p. f. a circa 225-228°. All'analisi mi ha dato i risultati seguenti:

Sostanza gr. 0,2855 : CO_2 gr. 0,7474 ; H_2O gr. 0,1373.

Trovato $^0/_0$ C : 71,11 ; H : 5,37 .

Questi risultati d'analisi concordano alquanto con quelli che si richiedono per un prodotto della formola

$$\begin{array}{c} CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} = (C_6H_5O)_2 \end{array}$$

per il quale si calcola

C 70,43 ; H 6,13

ma non potendone essere del tutto contenuto modificai il processo di purificazione.

b) 5 grammi della lacca polverizzata vengono disciolti a caldo in poco alcool isoamilico e questa soluzione, filtrata, è versata fredda nel benzolo agitando rapidamente. Il liquido resta colorato intensamente in giallo-bruno e si deposita una sostanza fioccosa, che raccolta su filtro viene ripetutamente lavata con benzolo. Essiccata viene messa nel vuoto per due giorni. Fonde a circa a 228-232°, punto di fusione che mantiene costante dopo una seconda purificazione da alcool isoamilico e benzolo, ed essiccamento nel vuoto.

La sostanza dà all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2038 : CO_2 gr. 0,52,45 ; H_2O gr. 0,1056

Trovato $^0/_0$: C 70,20 ; H 5,80.

Come si vede questi ultimi risultati sono molto concordanti con quelli corrispondenti alla formola data sopra ed i valori, ottenuti

prima, forniscono un indizio delle difficoltà che si oppongono alla purificazione di tale prodotto per mezzo dei comuni solventi.

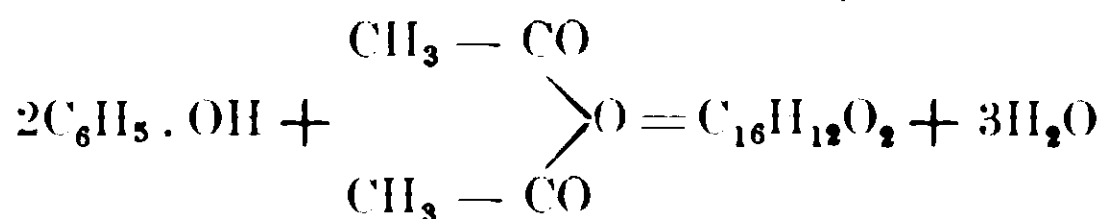
Come ebbi a dire nell'introduzione la composizione centesimale del prodotto da me ottenuto è notevolmente diversa da quella del prodotto pure amorfo ottenuto da Rasinski il quale ha trovato °/° :

I) C 80,87 H 5,14 ; II) C 80,96 ; H 5,46

per cui ha calcolato la formola $C_{16}H_{12}O_2$ per la quale si richiede °/₀

C 81,35 ; H 5,09

secondo l'equazione che egli ammette si sia svolta :

$$2C_6H_5.OH + \begin{matrix} CH_3-CO \\ \quad\rangle O \\ CH_3-CO \end{matrix} = C_{16}H_{12}O_2 + 3H_2O$$

Quindi la reazione tra fenolo ed anidride acetica si compie diversamente secondo che come mezzo condensante s'impieghi cloruro di zinco (Rasinscki) o l'acido solforico da me usato.

II.

Fenolo ed acido acetico.

Gr. 60 (1 mol.) di ac. acetico sono mescolati con gr. 93 di fenolo (1 mol.) in ambiente anidro, in palloncino munito di refrigerante a ricadere. Alla miscela si aggiungono gr. 35 di acido solforico concentrato puro. Il tutto comincia ad imbrunire verso i 100°, ma facendo i saggi sull'inizio della reazione, come ho detto nel caso precedente, ho notato che il prodotto di condensazione, si comincia a formare solo quando la miscela ha raggiunto i 145°. Ho mantenuto il tutto a tale temperatura per un'ora e lasciando raffreddare ho isolato il prodotto di condensazione, seguendo il processo descritto nel numero precedente. Il liquido aveva odore di anidride acetica. Il prodotto ottenuto, purificato dall'alcool isoamilico con benzolo, presenta gli stessi caratteri del prodotto ricavato con anidride acetica e fonde com'esso, a circa 231-233°.

Il rendimento però, è assai inferiore, come risulta dalle percentuali calcolate su quella teorica : con anidride acetica si raggiune il 26 °/₀ , invece con acido acetico soltanto il 9 °/₀ .

III.

Acetilazione dell'aceteina del fenolo.

In qualche esperienza preventiva ho avuto a notare come l'aceteina da me ottenuta in soluzione nell'anidride acetica, subisca varie fasi di acetilazione: dapprima il liquido giallo passa a colore verde limpido; aumentando la temperatura passa a verde bruno con riflessi azzurri, e finalmente al rosso bruno a riflessi verdi.

Io per ora mi sono limitato a studiare la prima fase dell'acetilazione per avere una prima conferma della costituzione che ho dato.

A tale scopo ho riscaldato a b. m. per 20 minuti gr. 5 di aceteina polverizzata in anidride acetica, quindi ho versato il liquido in acqua contenente bicarbonato sodico, agitando vivamente. Cambiata l'acqua sodica per due o tre volte, decantando, il prodotto si rapprende in una massa verde bruna che, asciugata, dà in mortaio una polvere verde scura omogenea. Questo prodotto è solubile negli alcali a leggero calore, con colorazione rossa. È solubile pure negli acidi concentrati, pochissimo in quelli diluiti. Si scioglie nell'alcool a freddo, meglio a caldo, molto solubile nell'acetone, si scioglie bene nel benzolo, pochissimo in ligroina, affatto in etere di petrolio.

Per purificarlo ho estratto il prodotto con benzolo che ne scioglie la maggior parte, lasciando un residuo bruno. La soluzione benzenica è di un verde ancora più netto del prodotto impuro; lasciato due giorni in riposo, il benzolo, quando è completamente evaporato lascia una materia verde gommosa, che non cristallizza in alcun solvente. Disciogliendola di nuovo nella benzina, e versando questa soluzione in ligroina, agitando vivamente, si ha un precipitato abbondante verde, che raccolto viene ripetutamente lavato con ligroina. La miscela dei due solventi è colorata in giallo. Quest'operazione ripetuta alcune volte, dà un prodotto che fonde a circa 133°. Messo nel vuoto per due giorni ha dato all'analisi i seguenti risultati:

1° sost. gr. 0,2402 : CO_2 gr. 0,6229 ; H_2O gr. 0,1074

2° sost. gr. 0,1879 : CO_2 gr. 0,4836 ; H_2O gr. 0,1023

Trovato %: I) C 70,70 H 5,00; II) 70,20 H 5,44

Calcolato per $C_{14}H_{12}O_3 . OC . CH_3$: C 70,50 ; H 5,92.

I numeri ottenuti dimostrano che evidentemente si tratta di un derivato monoacetilico dell'aceteina del fenolo.

Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università — Luglio 1912.

Sintesi nel gruppo del pirrolo.
Nota VII: Derivati dell'acido α-pirrolcarbonico ed acido β-pirrolcarbonico

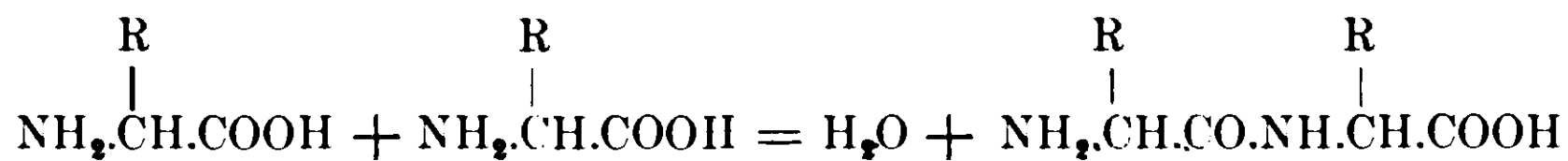
di BERNADO ODDO e AUGUSTO MOSCHINI.

Nello studio della costituzione delle sostanze albuminoidee, dopo i risultati analitici ottenuti con la scomposizione di essa per mezzo degli alcali, degli acidi, dell'ossidazione, dei fermenti, si è da pochi anni incominciato a fare dei tentativi di sintesi nell'intento di ricostruire gradualmente l'edificio molecolare dell'albumina.

È noto in proposito che tali sostanze forniscono come prodotto di scissione (insieme ad ammoniaca) albumose, peptoni ed aminoacidi.

Solo di questi ultimi. che rappresentano i prodotti più semplici di scomposizione, si conosce in gran parte la struttura e si è fatta la sintesi, mentre ben poco sappiamo intorno ai peptoni ed alle albumose.

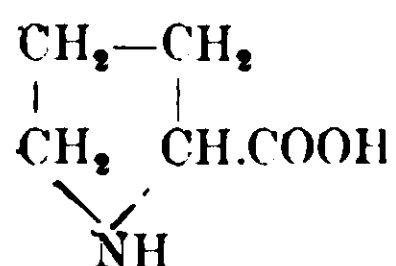
Fu allo scopo di determinare la costituzione di questi corpi più complessi, la cui conoscenza è indispensabile per arrivare a comprendere la complicata struttura della molecola albuminoidea, che E. Fischer, basandosi sul concetto che le albumine rappresentino dei prodotti di condensazione degli aminoacidi, è riuscito a concatenare tra loro un gran numero di questi composti, unendoli a modo di amidi, con eliminazione di acqua, trasformandoli cioè nelle loro anidridi amidoidi:

$$\underset{}{NH_2.\overset{\overset{R}{|}}{C}H.COOH} + NH_2.\overset{\overset{R}{|}}{C}H.COOH = H_2O + NH_2.\overset{\overset{R}{|}}{C}H.CO.NH.\overset{\overset{R}{|}}{C}H.COOH$$

Ai prodotti ottenuti, per la grande somiglianza che presentano, (e specialmente i termini più complessi) coi peptoni naturali, diede, come è noto, il nome di *polipeptidi*. Infatti questi ultimi, sia per le loro proprietà esteriori, sia per certe reazioni coloranti, sia infine per il loro comportamento verso gli alcali, gli acidi ed i fermenti, debbono ritenersi chimicamente assai affini ai peptoni ed alle albumose naturali.

L'importanza di questa nuova serie di corpi, venne notevolmente accresciuta quando Fischer ed Abderhalden riuscirono ad isolare, fra i prodotti di scissione delle sostanze albuminoidee, dei peptidi eguali

a quelli ottenuti artificialmente, e quando Abderhalden potè dimostrare che i polipeptidi, somministrati per bocca o per via sottocutanea agli animali d'esperimento, dànno luogo agli stessi prodotti finali del ricambio che si ottengono con la somministrazione di albumine. L'accoglienza che si fece a questi risultati servì di stimolo a continuare in questo ordine di studi, ed oggi i polipeptidi preparati sono già molti e di varia natura.

Studiando intanto questi prodotti di disintegrazione delle sostanze albuminoidee, E. Fischer nel 1901 (1), subito dopo cioè che Willstätter (2) descriveva per il primo l'acido α-pirrolidincarbonico:

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & - & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH.COOH \\ & \diagdown \diagup & \\ & NH & \end{array}$$

riscontrava fra essi prodotti lo stesso acido e trovava che è pure uno dei pochi amminoacidi delle protammine. Si venne così ad aumentare l'importanza del pirrolo idrogenato come costituente di diversi prodotti naturali, nota specialmente per i lavori di Liebermann (3) sull'igroina delle foglie di coca, di Pinner (4) e Pictet (5) sulla nicotina, e di Willstätter (6), che dimostrava che gli alcaloidi più importanti della serie atropinica e la cocaina, contengono dei sistemi anellari della pirrolidina e della piperidina.

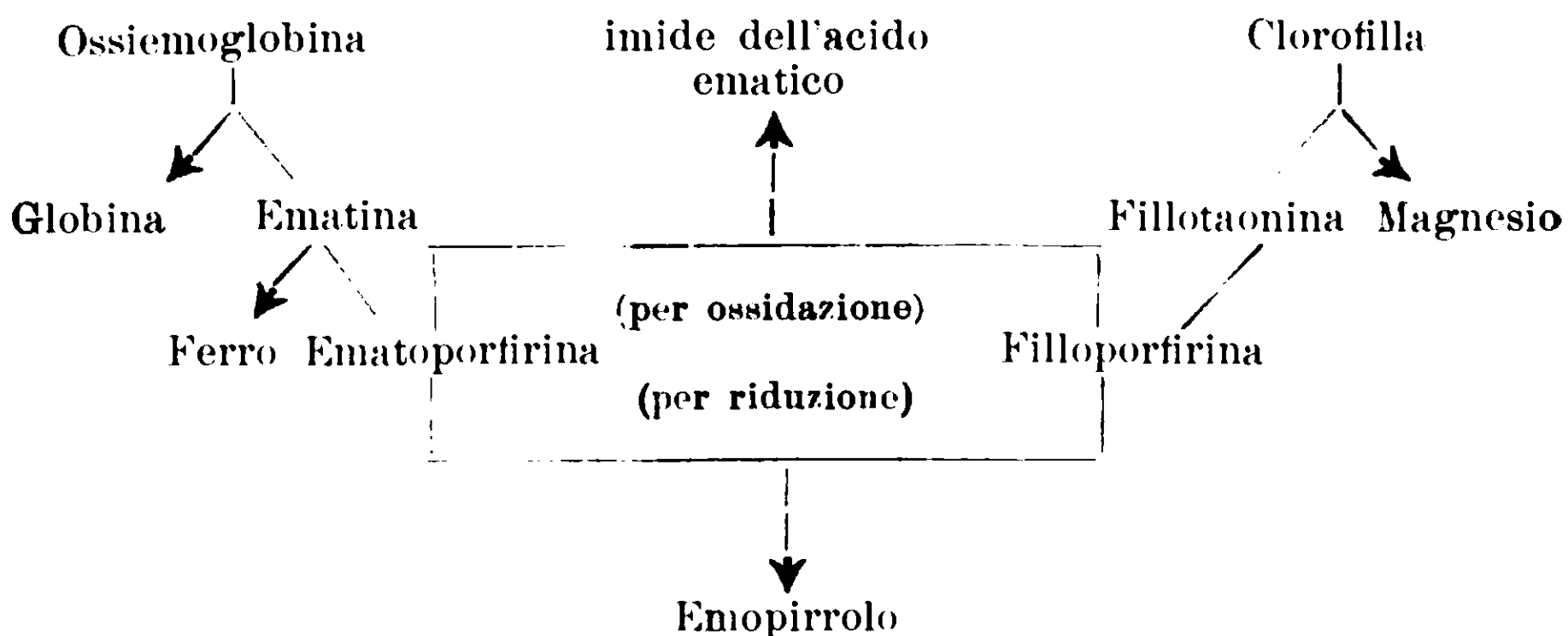
A questi lavori altri ne sono succeduti, ma essi si riconnettono al nucleo pirrolico integrale, cioè non idrogenato, e sono di grande interesse dal punto di vista biologico, entrando in campo le due fucine naturali : l'emoglobina e la clorofilla.

Limitandoci su questo soggetto a far cenno soltanto di alcuni dei risultati che entrano nel campo puramente chimico, rammenteremo che si ottiene pirrolo dalla distillaione secca dell'ematina (7). Nenchi e Zalesky sottoponendo a distillazione prodotti di riduzione

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 33, 151 (1901).
(2) Berichte 83, 1160 (1900).
(3) Berichte, 22, 675 (1889); 24, 407; 26, 851; 28, 578; 29, 2050; 30, 1113.
(4) Berichte, 25, 2807 (1892); 26, 292 e 765; 27, 2861; 28, 1932.
(5) Pictet e Crepieux, Berichte, 28, 1904.
(6) Liebig's Annalen, 317, 204; 326, 1 e 42.
(7) Hoppe Soiler's Handbuch der phys. und pathol. Chem. Analyse, pag. 356 (1909).

dell'emina [1] trovarono un derivato del pirrolo che chiamarono emopirrolo. Pochi anni prima veniva trovato che anche la clorofilla dà per distillazione un olio che fornisce pure le reazioni del pirrolo [2], e successivamente si dimostrava, (avendolo ottenuto per distillazione del prodotto di riduzione della fillocianina), che esso era costituito da emopirrolo [3] identico all'emopirrolo che si è poi ottenuto dall'ematoporfirina [4] (il prodotto esente di ferro, e a comportamento di un amminoacido [5] che si ricava dall'ossiemoglobina per azione degli acidi energici).

Così l'emopirrolo veniva a costituire l'anello di congiunzione tra il pigmento del sangue di vertebrati e quello delle foglie, come appare dal seguente schema:

Ossiemoglobina → Globina, Ematina
Ematina → Ferro, Ematoporfirina
Clorofilla → Fillotaonina, Magnesio
Fillotaonina → Filloporfirina
Ematoporfirina, Filloporfirina (per ossidazione) → imide dell'acido ematico
Ematoporfirina, Filloporfirina (per riduzione) → Emopirrolo

mentre si dibatteva la questione se esso fosse un metilpropilpirrolo o un dimetiletilpirrolo [6].

Altri derivati del pirrolo hanno ottenuto Kunster dall'emoglobina, Piloty dall'ematoporfirina, Willstätter dalla clorofilla, ecc., senza dire che pirrolo e sostanze affini si formano in processi violenti eser-

(1) Berichte 34, 997 (1901).
(2) E. Schunck e Marchlewski, Liebig's Ann. 288, 209 (1895).
(3) Marchlewski e Nencki, Berichte, 34, 1687 (1901).
(4) Marchlewski, Bioch, Zeitschr. 21. 548 (1909); Journ. pakt. Chem. 65, 161 (1902).
(5) Zeitschr. physiol. Chem. 30, 384 (1900).
(6) M. Nencki e S. Zaloski. Berichte, 34, 997 (1901); W. Kuster, ibid. 40, 2017 (1907); L. Marschlewski, Zeitschr. physiol. Chem., 56, 318 (1908); 61, 276 (1908); 61, 276 (1909); O. Piloty, Berichte, 43, 489 (1910).

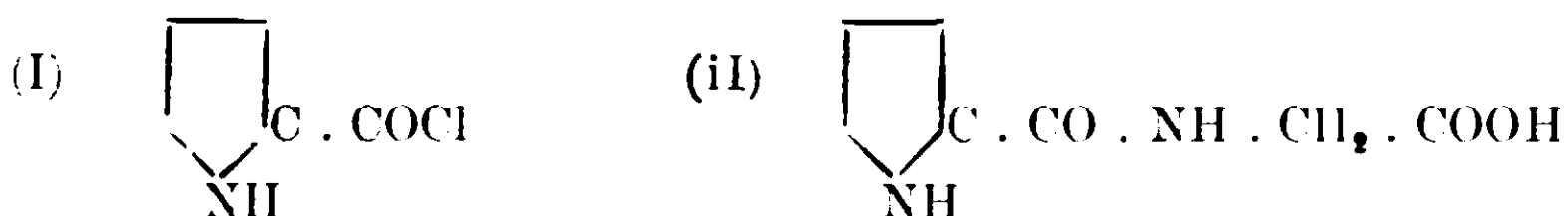
citati sulle sostanze albuminoidi, cioè per distillazione, per il riscaldamento con calce sodata, ecc. (1).

Per tutti questi fatti uno di noi (2) nell'incominciare a descrivere, due anni or sono, alcuni nuovi processi di sintesi del gruppo del pirrolo, da lui ottenuti per mezzo del magnesilpirrolo, non si lasciò sfuggire l'importanza ch'essi avrebbero avuti per quest'ordine di ricerche in chimica biologica, ed accennò fra l'altro che li avrebbe applicati anche alla sintesi di polipeptidi pirrolici nei quali il nucleo pirrolico si fosse trovato come tale o idrogenato.

Estendeva intanto gli stessi metodi al gruppo dell'indolo (3), anch'esso come è noto, della massima importanza dal punto di vista biochimico, e non trascurava d'altra parte di stabilire quali elementi ed in quale forma di combinazione, siano capaci di spiegare azione catalizzatrice nella formazione dei magnesilcomposti (4), guidato dal fatto che il magnesio fa parte dell'edificio clorofilliano, ma legato in uno stato che richiede ancora di essere chiarito.

Pochi mesi addietro il Prof. E. Fischer e D. D. von Slyke (5), prendendo come punto di partenza l'acido α.pirrolcarbonico, che preparano vantaggiosamente col metodo descritto da uno di noi (6), sono riusciti ad ottenere, per azione del pentacloruro di fosforo su di esso, un interessante derivato: il cloruro di pirroile (I) e da questo per condensazione con l'ester della glicocolla e successiva saponificazione, sono arrivati ad ottenere l'α-pirroilglicina o acido pirroilamminoacetico (II):

(I) C_4H_3NH — C . COCl (anello pirrolico, NH)

(II) C_4H_3NH — C . CO . NH . CH_2 . COOH (anello pirrolico, NH)

(1) Hoppe-Seyler l. c., pag. 390.

(2) B. Oddo, Berichte, 43, 1012 (1910) e Gazz. chim. ital., 40, II, 353 (1910).

(3) B. Oddo, Gazz. chim. ital., 41, I, 221 e 234 (1911); ibid. 42, I, 361, (1912).

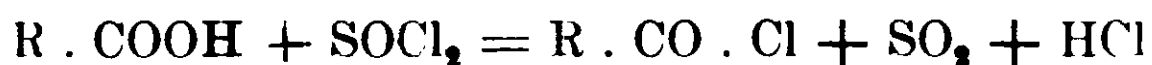
(4) B. Oddo, Sevent international congress of applied Chemistry, Section IV, A, 1: Organic Chemistry and allied industries, pag. 226; London 1909; Gazz. chim. ital., 41, I, 255 (1911).

(5) Berichte 44, 3166 (1911).

(6) B. Oddo. Gazz. chim. ital., 39, I, 649 (1909); Seventh inter. Congress of Applied Chemistry, ibid., pag. 214.

che può essere compreso, sotto un certo punto di vista, nella classe regolare dei dipeptidi. Per azione poi dell'alcool metilico e dell'ammoniaca preparano rispettivamente l'ester metilico e l'amide dell'acido, del primo dei quali tentano, ma con esito negativo, la riduzione.

Questo medesimo cloruro dell'acido α.pirroilcarbonico noi avevamo ottenuto fin dal principio dell'anno scorso, servendoci come clorurante del cloruro di tionile, col quale processo, secondo le ricerche di Hans Meyer ([1]) si arriva in alcuni casi subito a prodotti puri, per il modo semplice con cui avviene la reazione:

$$R . COOH + SOCl_2 = R . CO . Cl + SO_2 + HCl$$

Altro punto inaspettato di contatto delle nostre ricerche con quelle dei due chimici tedeschi ([2]), è dato dalla preparazione dell'ester metilico e dell'ammide suddetti.

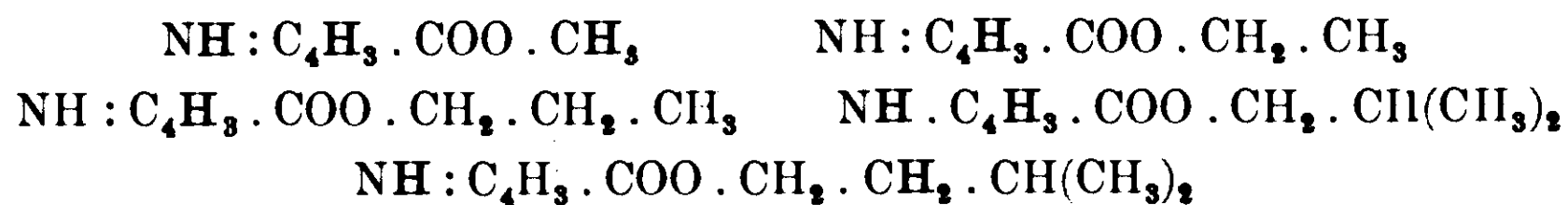
Fortunatamente però procedevamo per differenti vie, ed in parte per scopi diversi, e così crediamo che il nostro lavoro non abbia perduto del suo interesse, alla comparsa di quella pubblicazione, ed al confronto dei procedimenti sperimentali usati per raggiungere, quando è stato il caso, la medesima meta.

A proposito della preparazione dell'ester suddetto, F. e S., riferendosi ad un lavoro precedente di uno di noi ([3]) dicono: « Se il nuovo metodo di B. Oddo per la preparazione degli esteri dell'acido α. pirrolcarbonico con ioduro di magnesio-pirrolo ed ester dell'acido clorocarbonico, sia più comodo, noi non possiamo dirlo, poichè Oddo ha lavorato solamente coi composto etilico, e non ha dichiarato quale fosse il rendimento ».

Noi siamo lieti di potere con questo lavoro togliere tale dubbio e diciamo subito che, come risulterà evidente nella parte sperimentale, il metodo di cui sopra, è d'indole generale avendo preparato tutti i seguenti termini:

$$NH : C_4H_3 . COO . CH_3 \qquad NH : C_4H_3 . COO . CH_2 . CH_3$$

$$NH : C_4H_3 . COO . CH_2 . CH_2 . CH_3 \qquad NH . C_4H_3 . COO . CH_2 . CH(CH_3)_2$$

$$NH : C_4H_3 . COO . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$$

([1]) Monatshefte für Chemie, 109. 415 e 777 (1901).

([2]) Che noi coltivassimo questo campo prima ancora della comparsa della pubblicazione di F. e S., risulta oltre che dal citato lavoro di uno di noi da due lettere spedite all'Illustre prof. Fischer al principio dell'anno scorso, nelle quali si pregava di fornirci qualche dettaglio sulla preparazione in genere dei cloruri degli amminoacidi.

([3]) B. Oddo, Gazz. chim. ital. 39, I, 649 (1909).

e con rendimenti che oscillano per tutti fra l'85-90 % del teorico. Ci permettiamo poi di far notare la semplicità del metodo medesimo che non richiede che la sola preparazione preventiva del magnesilpirrolo. Col metodo invece dei cloruro di pirroile usato da F. e. S., è necessaria, oltre la preparazione del magnesilpirrolo, la trasformazione di esso in acido α. pirrolcarbonico, e quindi di questo in cloruro (operazione molto delicata, data la natura del prodotto e che richiede qualche giorno), per potere arrivare finalmente all'ester.

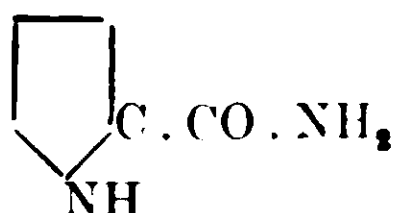
Non occorre aggiungere altro per mostrare come il rendimento del 70 % in ester, da loro ottenuto sul cloruro di pirroile impiegato, diventi piccolo risalendo questa trafila, se per fare il confronto col metodo di B. Oddo si voglia anch'esso calcolare rispetto alla quantità di pirrolo da cui si è partiti.

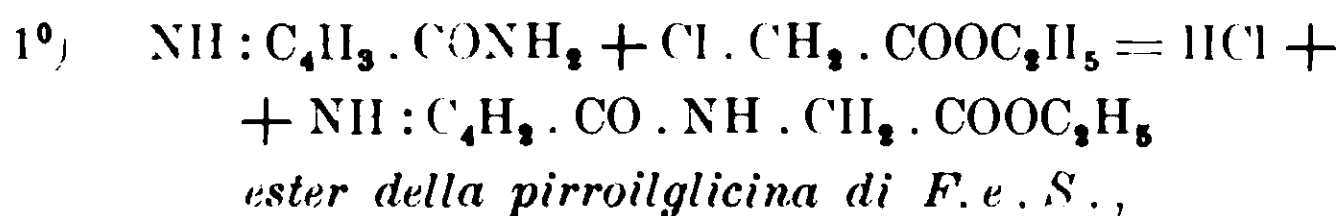
Diremo infine che nel citato lavoro di uno di noi [1] sulla preparazione dell'acido α. pirrolcarbonico col magnesilpirrolo si accenna ad un rendimento del 25-30 % calcolato in acido, e siccome F. e. S non fanno alcuna parola in proposito, riteniamo che non abbiano superato, seguendo pure questo metodo, il rendimento allora dato.

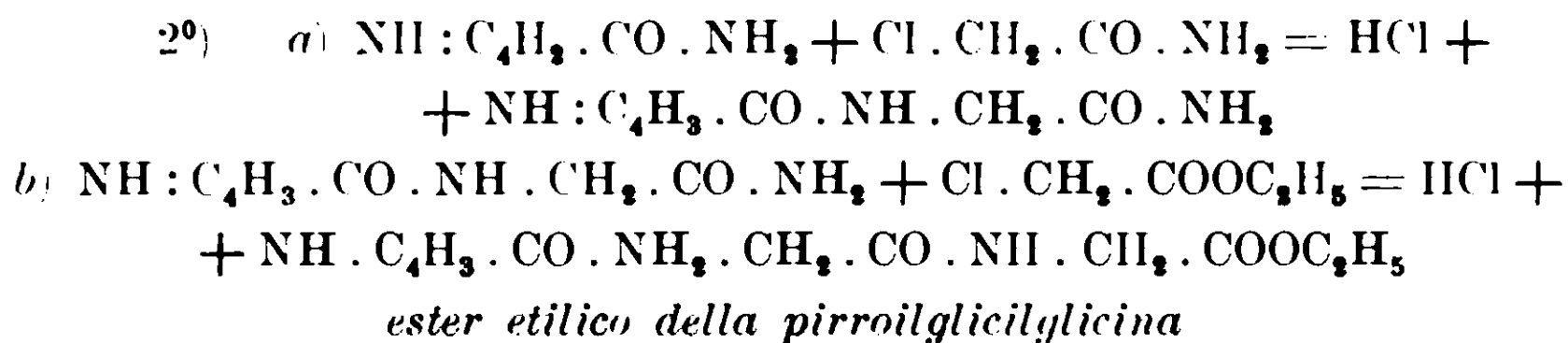
Noi siamo ora invece in grado di potere affermare che col metodo del magnesilpirrolo si arriva a rendimenti ancora superiori: fino all'85 % in acido α. pirrolcarbonico, calcolando sul pirrolo impiegato. Di questa preparazione ci eravamo appunto occupati di nuovo per intraprendere la preparazione del cloruro di pirroile, ed abbiamo raggiunto questo risultato avendo trovato che riesce più vantaggioso impiegare il bromuro di magnesilpirrolo piuttosto che il corrispondente composto iodurato. Giova poi, oltre all'uso di prodotti il più possibilmente anidri, di fare avvenire l'assorbimento dell'anidride carbonica sulla soluzione eterea del magnesilpirrolo, riscaldando a b. m. fin dall'inizio della reazione, e di attendere che l'eccesso dell'anidride, a poco a poco, abbia a portar via la maggior parte dell'etere.

Un interesse ha avuto poi per noi la ricerca di un metodo facile ed economico di preparazione dell'amide dell'acido α. pirrolcarbonico:

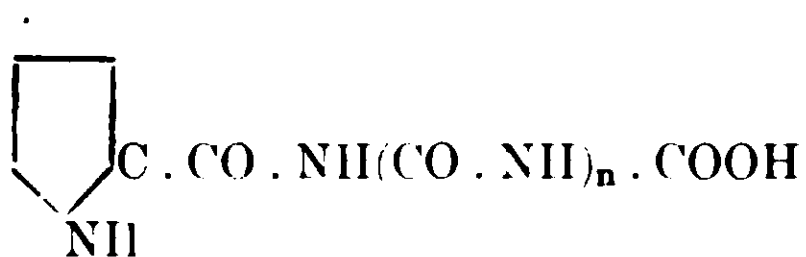
[1] B. Oddo, l. c.

$$\text{(pyrrole ring)}\,C.CO.NH_2 \quad (NH)$$

Difatti non avendo ottenuto col cloruro acido suddetto quei risultati soddisfacenti che ci aspettavamo per continuare il nostro lavoro di sintesi di polipeptidi, senza andare incontro a notevoli spese, dato il costo dei prodotti, pensammo di preparare quei prodotti per mezzo dell'amide, per azione, opportunamente combinata su di essa, di un ester dell'acido monocloroacetico e della cloroacetamide secondo le seguenti equazioni:

1°) $NH:C_4H_3.CONH_2 + Cl.CH_2.COOC_2H_5 = HCl +$
$+ NH:C_4H_3.CO.NH.CH_2.COOC_2H_5$
ester della pirroilglicina di F. e. S.,

che per saponificazione avrebbe dato l'acido.

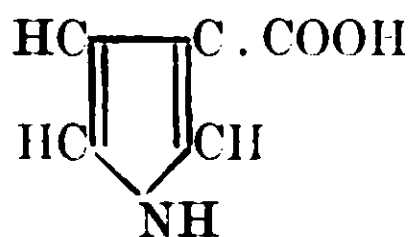
2°) *a*) $NH:C_4H_3.CO.NH_2 + Cl.CH_2.CO.NH_2 = HCl +$
$+ NH:C_4H_3.CO.NH.CH_2.CO.NH_2$
b) $NH:C_4H_3.CO.NH.CH_2.CO.NH_2 + Cl.CH_2.COOC_2H_5 = HCl +$
$+ NH.C_4H_3.CO.NH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.COOC_2H_5$
ester etilico della pirroilglicilglicina

e da questo poi per saponificazione l'acido e così via.

Analogamente dall'impiego del rispettivo composto dell'acido carbammico: $Cl.CO.NH_2$ e degli esteri cloro-carbonici: $Cl.COOR$, si deve potere arrivare al tipo di amminoacidi pirrolici della forma più semplice possibile, cioè:

$$\text{(pyrrole ring)}\,C.CO.NH(CO.NH)_n.COOH \quad (NH)$$

Siamo riusciti infatti ad ottenere con facilità e buon rendimento l'amide suddetta, per azione dell'ammoniaca su di un ester, e così ora, in possesso di essa, andremo avanti per questa via. Anche in questo caso va ripetuto quanto si è detto per gli ester che cioè il nostro processo riesce più facile ed economico di quello usato da F. e S. per preparare la medesima sostanza.

Diremo finalmente, per evitare di farne una comunicazione a

parte, che uniamo a questa memoria la descrizione del processo di preparazione dell'acido β. pirrolcarbonico.

$$\begin{array}{c} HC\!\!=\!\!=\!\!C.COOH \\ HC\quad CH \\ NH \end{array}$$

da noi trovato, provocando la trasposizione dal posto α. al posto β., per azione del calore, sul composto magnesiaco.

Anche a questo acido come agli acidi metilindolcarbonici, che uno di noi ha recentemente ottenuto con buoni rendimenti (1), applicheremo i metodi descritti con l'acido α. pirrolcarbonico per arrivare ai corrispondenti polipeptidi.

PARTE SPERIMENTALE.

I.

Cloruro dell'acido α. pirrolcarbonico (cloruro di pirroile).

$NH:C_4H_3.COCl$

Servendoci di un apparecchio bene asciutto e disposto in modo analogo a quello che si usa per la preparazione dei magnesilcomposti, abbiamo fatto cadere a poco a poco e agitando su gr. 3 di acido α. pirrolcarbonico in polvere, gr. 12 di cloruro di tionile, distillato sul momento. Lo sviluppo di acido cloridrico e di anidride solforosa incomincia subito, e lasciando il tutto a temperatura ambiente cessa dopo circa due ore. A questo punto riscaldando con un bagno di 40-50° si ha eliminazione di altro acido cloridrico ed il prodotto di color verde scuro che prima era solo in parte solido, si trasforma in un liquido abbastanza trasparente e dello stessso colore.

Attendendo che cessi completamente lo sviluppo di acido cloridrico, e distaccando in seguito il palloncino dove si è compiuta la reazione dal refrigerante, si passa rapidamente in un essicatore ad acido solforico ed anidride fosforica e si attacca ad una pompa per il vuoto, interponendo tra l'essicatore e quest'ultima un tubo a cloruro di calcio.

(1) B. Oddo, Gazz. chim. ital. 42, I, 361, (1912).

Il residuo solido ottenuto lo si tratta con poco etere perfettamente anidro e la soluzione viene filtrata sotto campana in presenza di anidride fosforica, acido solforico e paraffina. A questa soluzione si aggiunge una quantità tripla di ligroina anidra, di cui si è avuta cura di raccogliere le porzioni a p. di eboll. più basso, ed il tutto infine si mette in essicatore e vi si pratica il vuoto, disponendo come prima, ad impedire l'ingresso di umidità.

Dopo un paio di giorni incominciano a formarsi lungo le pareti del recipiente degli aghi bianchi, lunghi parecchi cm., che distaccati con sveltezza ed asciugati nel vuoto fondono a 90°, che è il p. f. che hanno trovato Fischer e D. D. von Slyke per il cloruro di pirroile, preso subito dopo il processo di estrazione.

Ci ripromettiamo con ulteriori ricerche di vedere quale dei due cloruranti, il pentacloruro di fosforo o il cloruro di tionile, sia effettivamente da preferirsi.

II.

Ester metilico dell'acido α-pirrolcarbooico $NH:C_4H_3.COOCH_3$,

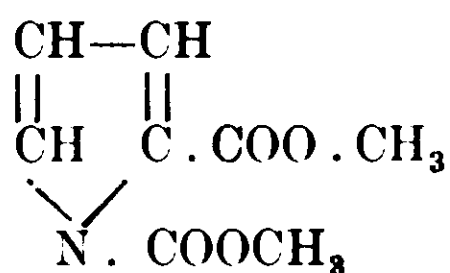
Abbiamo preparato il magnesilpirrolo, partendo da gr. 2,4 di magnesio, gr. 11 di bromuro di etile e gr. 6,7 di pirrolo, e poi vi abbiamo aggiunto a poco a poco e agitando gr. 9,4 di ester metilico dell'acido clorocarbonico, diluito con etere anidro. La reazione abbastanza energica, specialmente nell'inizio, modifica il color grigio-bruno del magnesilpirrolo in verde-giallastro, che passa per gradi successivi maggiormente al verde. Dopo aver aggiunto tutto l'ester abbiamo trattato con ghiaccio ed estratto con etere, previa acidificazione con acido solforico diluito qualora si abbiano dei fiocchi di magnesia, che in tal caso proviene da un piccolo eccesso di magnesilpirrolo rispetto alla quantità impiegata di cloruro dell'ester clorocarbonico.

Asciugato l'estratto etereo su cloruro di calcio, per concentrazione e raffreddamento, lascia separare dei piccoli cristalli che messi su mattone poroso diventano bianchi e presentano p. di fus. 73° che è quello dell'ester metilicò dell'acido α. pirrolcarbonico.

Nel caso che, dopo aver eliminato per distillazione la maggior parte dell'etere, il prodotto residuale stenti a cristallizzare anche col raffreddamento, conviene allora eliminare per distillazione le poche

gocce di pirrolo che l'inquinano e di raccogliere l'ester fra 120-130° con una pressione di 2 a 3 cm.: appena distillato solidifica subito. Il rendimento, come fu detto, è del 85-90 %.

Nella purificazione così fatta ci è riuscito di separare, per mezzo della ligroina, dal piccolo residuo che rimane sempre nel pallone a distillare, un prodotto cristallino bianco a p. f. 141°, ma in così piccola quantità da non renderci possibile di vedere se dovesse considerarsi come 1 . 2 . diester dell'acido α . pirrolcarbonico :

```
CH—CH
||   ||
CH   C . COO . CH3
 \  /
  N . COOCH3
```

fatto che si connetterebbe con quanto avviene in alcuni casi col magnesilindolo, studiato da uno di noi [1].

La preparazione dell'*ester etilico* che noi abbiamo rifatta per poter apprezzare il rendimento, e che ci è risultato dell'86 % del teorico, venne eseguita nell'identico modo già descritto [2], solo che abbiamo trovato più vantaggioso di prolungare il riscaldamento del prodotto formatosi fino a due ore circa, e di frazionare, ciò che rimane dell'estratto etereo a pressione ridotta.

III.

Ester n . propilico $NH : C_4H_3 . COO . CH_2 . CH_2 . CH_3$.

Questo prodotto che, come i due termini seguenti, non era ancora conosciuto, l'abbiamo ottenuto nell'identiche condizioni dei precedenti corpi, facendo agire l'ester propilico dell'acido clorocarbonico sul magnesilpirrolo.

Distilla a 164-67° a 5 cm. di pressione, ed è un liquido denso, incoloro, con lieve tendenza al giallo, di odore grato. Il rendimento è come quello dell'ester precedente del 85-90 %.

Sostanza impiegata gr. 0,3416: N cc. 28,00 a 17° e 748 mm. di pressione.

Calcolato per $C_8H_{11}O_2N$: N 9,15 ; Trovato %: N 9,36.

Per dimostrare la posizione d'attacco della catena laterale l'ab-

[1] B. Oddo. Gazz. chim. ital. 41, I, 221 e 234 (1911).

biamo saponificato con una soluzione idroalcoolica di idrato potassico all'ebollizione. Eliminato in seguito l'alcool a b. m. la soluzione fredda per acidificazione con acido solforico diluito ed estrazione ripetuta con etere, ci fornì l'acido α. pirrolcarbonico in uno stato di purezza tale che si potrebbe consigliare di ricorrere a questo metodo per la preparazione dell'acido libero, qualora l'altro già esposto non fornisse anch'esso buoni risultati.

Ciò potrebbe tentarsi per la preparazione dell'acido β. pirrolcarbonico, nel caso fosse possibile ottenere la trasposizione del gruppo —COOR dalla posizione α in β per opera del calore. Su oggetto analogo ha già comunicato uno di noi [1] a proposito del magnesilmetilchetolo e magnesilscatolo.

IV.

Ester isobutilico $NH : C_4H_3 . COO . CH_2 . CH(CH_3)_2$.

Si forma per azione del corrispondente ester dell'acido clorocarbonico sul magnesilpirrolo. È un liquido piuttosto denso, colorato appena in giallo e bolle 119-122° a 7 cm. di pressione. Rendimento come per gli esteri precedenti.

Sostanza impiegata gr. 0,2402: N cc. 17,80 a 18° e 754 mm,

Calcolato per $C_9H_{13}O_2N$: N 8,38; Trovato %: N 8,49.

Come il precedente composto dà facilmente, per saponificazione l'acido α. pirrolcarbonico.

V.

Ester isoamilico $NH : C_4H_3 . COO . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$.

L'abbiamo preparato per azione dell'ester isoamilico sul magnesilpirrolo, raccogliendo dopo il solito processo di estrazione la porzione bollente fra 186-190° a 10 cm. di pressione. È come i precedenti termini un liquido denso colorato appena in giallo.

Rendimento come per gli altri esteri 85-90 %.

Sostanza impiegata gr. 0,3688: N cc. 26,00 a 20° e 756 mm.

Calcolato per $C_{10}H_{15}O_2N$: N 7,73; Trovato %: N 8,02.

Diciamo infine che nella distillazione di tutti questi esteri rimangono sempre nel palloncino a distillare dei residui, per quanto pic-

[1] B. Oddo, Gazz. chim. ital., 42, I, 361 (1912).

coli, costituiti da liquidi più densi e più gialli, delle porzioni prime raccolte e su di essi non abbiamo creduto di insistere.

VI.

α. Carbopirrolamide $NH:C_4H_3.CO.NH_2$.

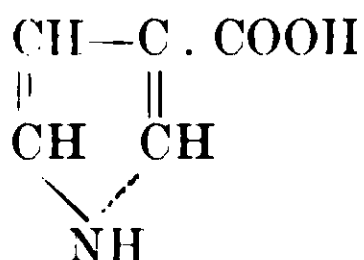
L'abbiamo ottenuta con un rendimento del 76 % riscaldando in tubi chiusi a 155-160° per il periodo di 5 ore l'ester metilico dell'acido α. pirrolcarbonico con ammoniaca acquosa, satura a freddo. All'apertura del tubo si nota soluzione completa, limpida e quasi incolora. Lasciando evaporare l'ammoniaca e l'acqua in essicatore nel vuoto, rimane un residuo cristallino roseo, che conviene cristallizzare dal toluene bollente, dove è poco solubile, ma si ottiene subito in piccoli cristalli bianchi, a p. f. 176°.

Sostanza impiegata gr. 0,1122: N cc. 25,00 a 15° e 750 mm.

Calcolato per $C_5H_6ON_2$: N 25,50; Trovato %: N 25,74.

VII.

Acido β-pirrolcarbonico:

```
CH—C . COOH
||   ||
CH  CH
  \/
  NH
```

Facendo passar una corrente di anidride carbonica su del magnesilpirrolo, liberato precedentemente dall'etere che lo teneva in soluzione, e riscaldando a b. di lega con una temperatura esterna di 250-270° si ottiene prima una massa fusa, che poi nel periodo di due ore diventa solida, nerastra, spugnosa.

Disaggregando in seguito con ghiaccio, l'estrazione con etere della soluzione filtrata ed acida per acido solforico, dà un residuo di aspetto resinoso, che è solubile solo in parte sia nell'acqua che nei carbonati alcalini.

La parte solubile in acqua però precipita per aggiunta di acetato di piombo e, scomponendo il sale piombico formatosi, con una corrente d'idrogeno solforato, l'estrazione ripetuta con etere, previa decolorazione con carbone animale, fornisce un residuo quasi bianco,

microcristallino a p. di fus. 161°; pesava gr. 1,2 ed eravamo partiti da gr. 6 di pirrolo.

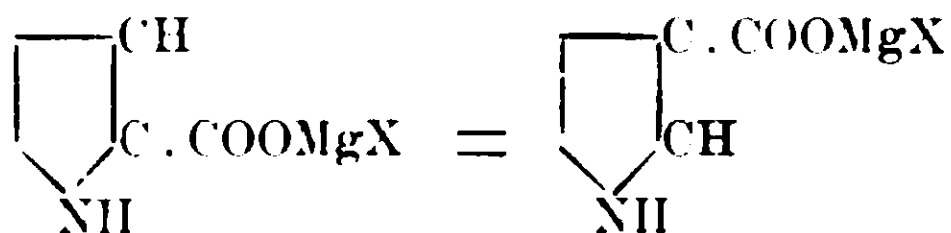
Una combustione ci ha forniti i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,1476: CO_2 gr. 0,2938; H_2O gr. 0,0619.

Calcolato per $C_5H_5O_2N$: C 54,05; H 4,50; Trovato %: C 54,22; H 4,69.

La formola grezza $C_5H_5NO_2$ corrisponde a quella di un acido pirrolcarbonico. Il p. di f. però del nostro composto, ed inoltre la proprietà di dare un sale di piombo insolubile, lo differenziano dall'acido α-pirrolcarbonico, mentre questo comportamento coincide per l'acido β. carbonico, ottenuto come prodotto secondario, per la prima volta, or sono trentadue anni da Ciamician [1] nell'azione dell'anidride carbonica ad alta temperatura sul pirrolato potassico.

Noi riteniamo quindi che, per opera dell'elevata temperatura sia avvenuta una migrazione del gruppo —COOMgX della posizione α alla β del nucleo pirrolico:

```
 ——CH              ——C.COOMgX
|   |             |   |
|   C.COOMgX  =   |   CH
 \ /               \ /
 NH                NH
```

dello stesso ordine di quelle osservate da uno di noi [2] con diversi fenoli; e crediamo che convenga insistere sulla preparazione di quest'acido, che non ha trovato fin'oggi ulteriore interessamento [3], come pure su migrazioni in altri composti del pirrolo, specialmente per l'importanza che hanno acquistato anche i prodotti β-sostituiti di questo nucleo eterociclico, dopo i lavori sulle materie coloranti del sangue e della clorofilla.

Pavia, Istituto di chimica generale della R. Università, luglio 1912.

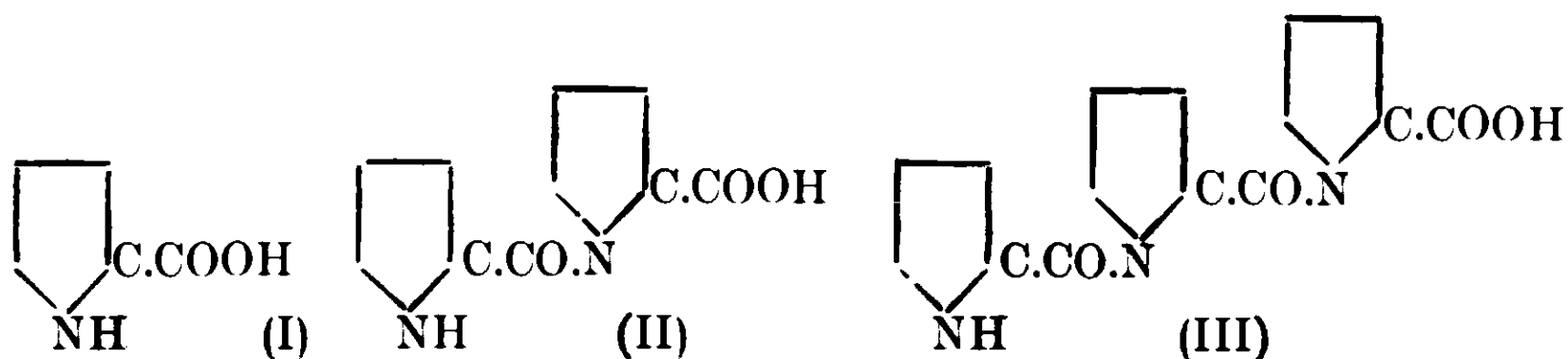
(1) Monatshefte für chemie I. Bd. 494 (1880).

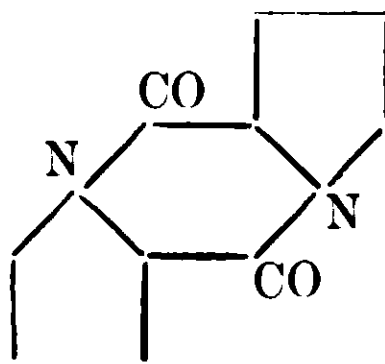
(2) B. Oddo, Rend. del R. Istit. lombardo di Sc. e lett. S. III, voi. 44, 201 (1911): Gazz. chim. ital. 41, I, (1911).

(3) La sua formazione venne osservata anche, nel 1881. fondendo l'omopirrolo con potassa caustica (Ciamician, Gazz. chim. ital. 11, 226, 1881). Sei anni dopo, nel 1887, Denustedt e Zimmermann (Borichte, 20. 850, 1887) ritennero che si formi pure dall'acido β. pirrolcarbonico per fusione con potassa dell'isopropilpirrolo, e da quell'anno ad oggi nessun'altra notizia si riscontra in letteratura.

Sintesi nel gruppo del pirrolo.
Nota VIII.
Alogeno- e amino-metilpirroili.
di BERNARDO ODDO e AUGUSTO MOSCHINI.

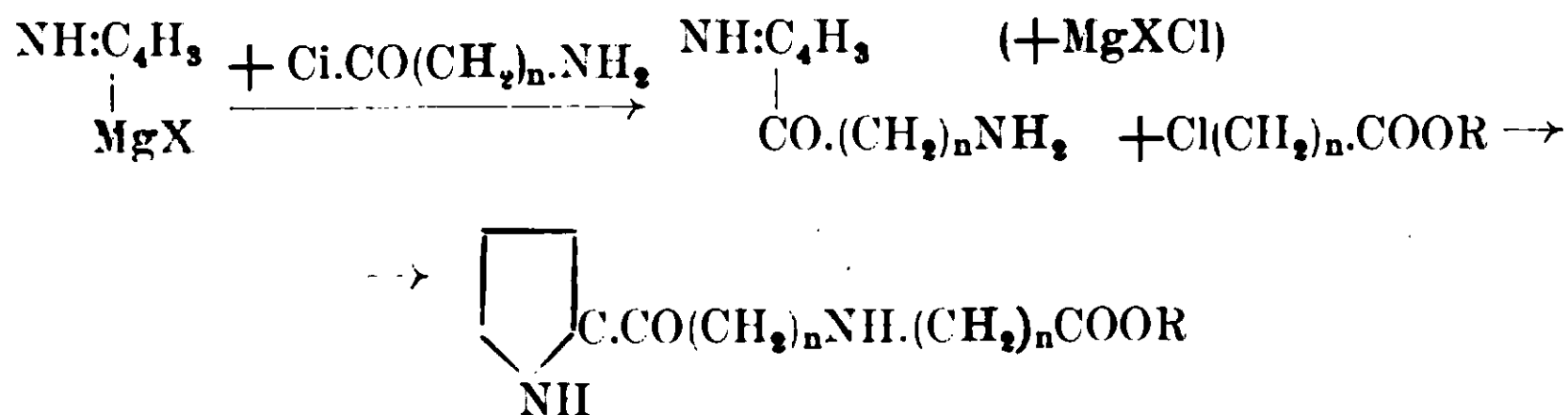
L'acido α-carbopirrolico (I) si può considerare come un amino-acido, sostituito, e quindi capace per sè stesso di fornire il peptide di- (II), tri- (III) ecc,

C.COOH / NH (I) — C.CO.N / C.COOH / NH (II) — C.CO.N / C.CO.N / C.COOH / NH (III)

o le loro anidridi, di cui quella del termine (II) riesce singolarmente interessante:

CO / N / N / CO

ovvero loro prodotti di trasposizione. All'attitudine a simili condensazioni probabilmente è da attribuirsi lo scarso rendimento in cloruro di pirroile da noi constatato, nella memoria precedente, nell'azione del $SOCl_2$. Ci occuperemo di questo interessante gruppo di ricerche in altre pubblicazioni.

Obbiettivo di questo lavoro è stato invece di ottenere dei prodotti di condensazione del magnesilpirrolo coi cloruri degli amino-acidi e da essi per trattamento cogli esteri degli acidi alogenati e successiva saponificazione passare a degli aminoacidi sostituiti:

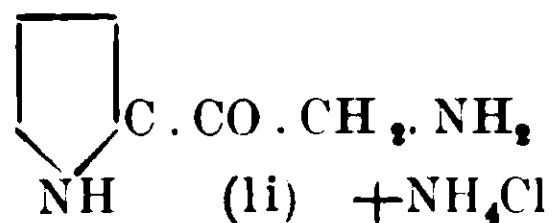
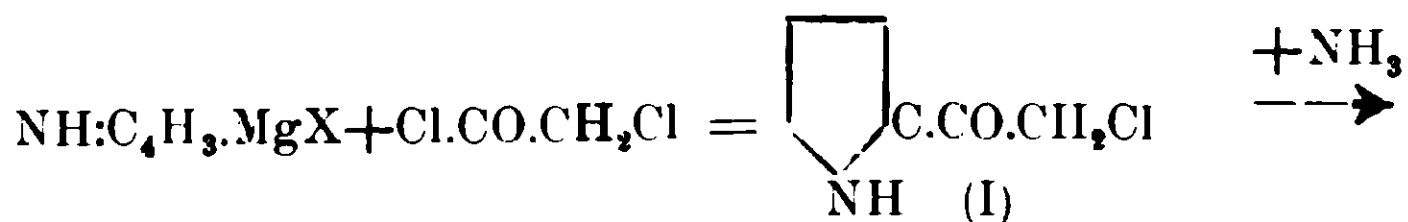
$$\underset{MgX}{NH:C_4H_3} + Cl.CO(CH_2)_n.NH_2 \longrightarrow \underset{CO.(CH_2)_nNH_2}{NH:C_4H_3} \; (+MgXCl) + Cl(CH_2)_n.COOR \rightarrow$$

$$\rightarrow \; C_4H_3NH\text{—}C.CO(CH_2)_nNH.(CH_2)_nCOOR$$

paragonabili al tipo più semplice delle glicine sostituite, come la sarcosina: $CH_3.NH.CH_2.COOH$, in cui al gruppo metilico vengono rimpiazzati residui, a nucleo pirrolico, diversi.

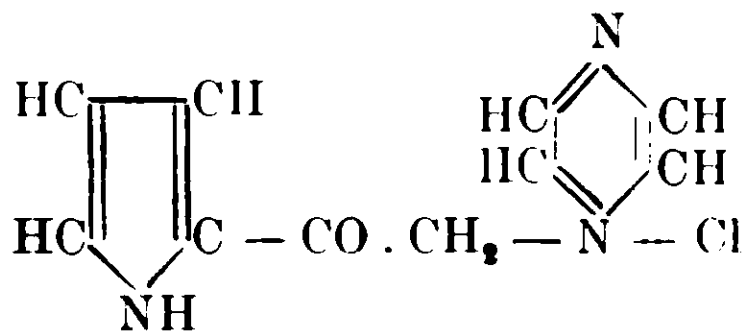
Però l'azione diretta dei cloruri degli aminoacidi sul magnesilpirrolo non ci ha condotti a risultati soddisfacenti, a causa dell'attività dei due atomi d'idrogeno del gruppo $-NH_2$ sul composto organo-magnesiaco.

Abbiamo allora pensato di far agire anzitutto il cloruro dell'acido monocloroacetico col magnesilpirrolo e poi sul prodotto alogenato formatosi l'ammoniaca, per arrivare all'amino-composto che si sarebbe dovuto ottenere dall'azione diretta del cloruro dell'acido amidoacetico sul magnesilpirrolo:

$$NH{:}C_4H_3.MgX + Cl.CO.CH_2Cl = \underset{NH}{C_4H_3}\!\!>C.CO.CH_2Cl \;(I) \xrightarrow{+NH_3}$$

$$\underset{NH}{C_4H_3}\!\!>C.CO.CH_2.NH_2 \;(II) + NH_4Cl$$

Il processo si svolse fruttuosamente per questa via, e siamo riusciti facilmente a preparare sia l'α-clorometilchetopirrolo (I) che l'α-aminoacetilpirrolo (II), che corrispondono nelle loro proprietà alla costituzione assegnata.

Difatti l'α-clorometilpirrilchetone che fornisce un derivato argentico all'idrogeno imidico, dà pure un prodotto ben cristallizzato per semplice riscaldamento con la piridina, che corrisponde nei suoi caratteri alla seguente formola:

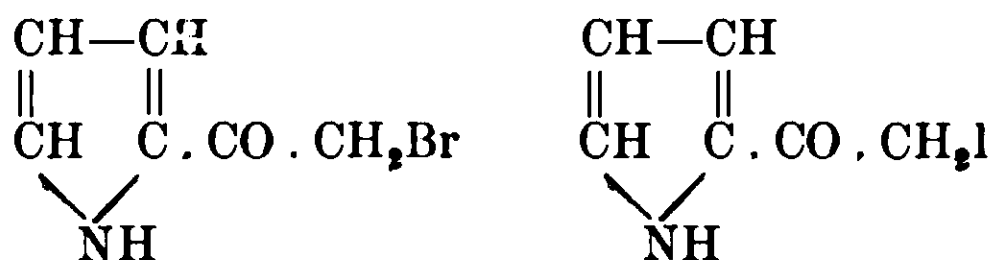
$$\begin{array}{c} HC{=}CH \\ HC\;\;\;C - CO.CH_2 - N(C_5H_5) - Cl \\ NH \end{array}$$

cioè ad un sale di piridonio, contenendo in soluzione acquosa del cloro ionico, e fornendo per azione degl'idrati alcalini l'idrato di piridonio corrispondente. Esso inoltre è capace di subire per riscaldamento la trasposizione di Hoffmann per dare origine ad un

alcaloide piridico-pirrolico sintetico, analogo a quelli descritti da uno di noi in una nota precedente ([1]), di cui ci occuperemo in altra memoria.

Ossidando con permanganato potasssico il chetone libero si trasforma nell'acido α.pirrilgliossilico : $C_4H_3(CO.COOH):NH$, il che dimostra ancora una volta l'attacco in α della catena laterale.

L'α.aminoacetilpirrolo si scioglie nell'acido cloridrico diluito, e riprecipita con ammoniaca. Ha potere riduttore sul liquido di Fehling e sulla soluzione ammoniacale di nitrato d'argento. La sua soluzione cloridrica riduce subito la soluzione di cloruro d'oro e dopo qualche tempo quella di cloruro di platino e di cloruro di palladio.

Abbiamo preparato inoltre i seguenti altri due composti:

```
CH—CH                  CH—CH
||  ||                 ||  ||
CH  C.CO.CH2Br         CH  C.CO.CH2I
  \/                     \/
  NH                     NH
```

rispettivamente per azione del cloruro dell'acido monobromoacetico e monoiodioacetico sul magnesilpirrolo; e il metodo si presenta estensibile, potendosi sostituire ai cloruri degli acidi alogeno-acetici, cloruri di costituzione analoga, fra i quali di limitiamo a citare quelli degli acidi alogeno-propionici, che fanno riscontro coi cloruri delle alanine (acidi α-, e β-, aminopropionici).

Notevole intanto è l'azione che questi composti pirrolici alogenati esercitano sulla cute e sulle mucose. Maneggiandoli, specialmente se sono in soluzione, la cute delle mani diventa vivamente arrossata, mentre si fa sentire un bruciore assai intenso. Molto spesso all'arrossamento della cute s'accompagna una eruzione caratterizzata dalla produzione di piccole papule, simili a quelle che si osservano nell'orticaria, che scompaiono in un paio di giorni.

Irritazione delle mucose congiuntivali si ha specialmente quando si cerca di sciogliere a caldo questi prodotti in solventi facilmente volatili, all'incontro la mucosa nasale è notevolmente irritata anche quando i prodotti sono allo stato solido, perchè bastano tracce di pulviscolo per determinare un'azione intensa.

Il prodotto clorurato è quello che presenta in grado più spiccato

([1]) B. Oddo, Gazz. chim. ital. 42, I, 361 (1912).

questa proprietà; in linea decrescente lo seguono il prodotto bromurato e poi quello iodurato. Per tutti e tre è tuttavia consigliabile di munirsi di guanti di gomma e di lavorare sotto la cappa.

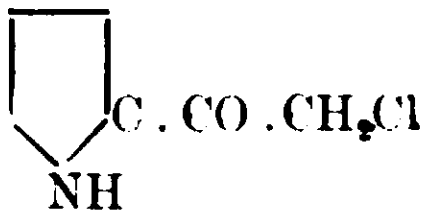
Diremo finalmente che impiegando per la preparazione del magnesilpirrolo l' ioduro di magnesioetile invece del bromuro, nel fare agire su di esso il cloruro dell'acido monocloroacetico, assieme al cloro metilα.pirroile, abbiamo ottenuto anche dell'α.pirrilmetilchetone.

Questa azione riducente era da attribuirsi a piccole quantità di HI che si formava durante il processo; difatti è sparita sostituendo all'ioduro il bromuro dell'alchile, come noi prescriviamo nella parte sperimentale.

PARTE SPERIMENTALE

I.

Clorometilpirroile (α. pirrilclorometilchetone)

$$\text{C}_4\text{H}_3\text{NH}\cdot\text{C}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{Cl}$$

Preparato il magnesilpirrolo, partendo da gr. 2,7 di Mg, 12 di C_2H_5Br e gr. 6,7 di pirrolo, si aggiungono a goccia a goccia gr. 10 di cloruro di cloroacetile diluito con doppio volume di etere anidro. La reazione si compie molto energicamente e conviene raffreddare con acqua ghiacciata.

Al momento in cui le due soluzioni vengono a contatto si forma un precipitato giallo-aranciato, che tosto vira al rosso, al bruno chiaro ed infine al bruno intenso. Aggiunto tutto il cloruro dell'acido si lascia in riposo per circa 24 ore; dopo questo tempo versando nel pallone del ghiaccio pesto, la massa stenta a disaggregarsi, cosicchè conviene, dopo averla sminuzzata con una bacchetta, di riscaldarla in presenza di etere etilico per circa mezz'ora a b. m. Si ottiene così la separazione netta dei due strati: l'acquoso e l'etereo, ma resta sempre una piccola porzione di sostanza solida nerastra, in parte sospesa fra i due liquidi ed in parte al fondo del recipiente. Si filtrano i due strati e sia la parte solida raccolta sul filtro, che lo strato acquoso che si è avuto cura di saturare con cloruro sodico, vengono esauriti ripetutamente con etere. Tutta la parte etera per concentra-

zione lascia un residuo bruno, cristallino, cha dalla ligroina si separa subito in aghi bianchi sottili p. f. 115°. Sono solubili in alcool, etere etilico e benzolo; poco solubili a freddo nella ligroina, meno ancora in etere di petrolio. A caldo si sciolgono anche in acqua.

L'analisi diede i seguenti risultati:

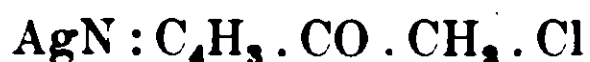
Sostanza impiegata gr. 0,1402: CO_2 gr. 0,2578; H_2O gr. 0,0550.
Sostanza impiegata gr. 0,1802: N cc. 15,00 a 12° e 758 mm. di Hg
Sostanza impiegata gr. 0,2496; AgCl gr. 0,2486.

Calcolato per C_6H_6ONCl: C 50,00; H 4,16; N 9,78; Cl 24,70.
Trovato %: C 50,14; H 4,36; N 9,85; Cl 24,68.

La determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico, impiegando come solvente l'acido acetico diede:

			P. M.	
	C		Trovato	Calcolato
1°	0,93	0°,244	149,92	143,51
2°	1,80	0°,479	146,82	

Derivato argentico del clorometilpirroile.

$AgN:C_4H_3.CO.CH_2.Cl$

Trattando la soluzione acquosa calda del clorometilpirroile con soluzione concentrata di nitrato d' argento, non si ha dapprima nessun intorbidamento. Aggiungendo invece una goccia di ammoniaca, analogamente a quanto avviene con i pirrilalchilchetoni, si forma subito un precipitato bianco fioccoso, solubile in eccesso di ammoniaca. Raccolto su filtro, al riparo della luce, e lavato per bene, si presenta sotto forma di polvere fina bianco-sporca. All'analisi, dopo essicamento nel vuoto, diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,1905: Ag 0,0872

Calcolato per $C_6H_5NAgOCl$: Ag 45,63; Trovato %: Ag 45,77.

Ossidazione del clorometilpirroile.

L'α. pirrilclorometilchetone, analogamente ai pirrilalchilchetoni, descritti da uno di noi, conduce per ossidazione con permanganato di potassio all'acido α. pirrilgliossilico: $C_4H_3(CO.COOH):NH$.

L'ossidazione venne operata nel modo seguente: a gr. 0,5 di prodotto si aggiunse cc. 50 di H_2O e poi a gocce a gocce una soluzione diluita di carbonato sodico, riscaldando debolmente a b. m., fino ad ottenere soluzione completa del chetone.

D'altra parte abbiamo preparato una soluzione di gr. 0,73 di $KMnO_4$ in cc. 40 di H_2O. Aggiungendo a poco a poco il permanganato alla precedente soluzione, la decolorazione avviene subito, cosichè abbiamo filtrato, dopo di avere riscaldato a b. m. per circa dieci minuti.

Le acque filtrate, acidificate con acido solforico diluito ed indi estratte ripetutamente con etere, diedero per evaporazione del solvente lunghi aghi, caratteristici, attaccati alle pareti del recipiente e dei ciuffetti di cristalli aghiformi nel fondo. Essiccati prima nel vuoto e poi cristallizzati dal benzolo bollente, in presenza di carbone animale, fondono con decomposizione a 113° che è il punto di fusione dell'acido pirrilgliossilico.

Azione dell'acqua e degli alcali diluiti sul clorometilpirroile.

Bollendo con gli alcali anche diluiti il prodotto si resinifica, evidentemente per la trasformazione del chetone clorurato in chetoalcool: [1].

$$NH : C_4H_3 . CO . CH_2Cl \longrightarrow NH : C_4H_3 . CO . CH_2 , OH$$

Così se si scioglie gr. 0,5 di chetone, riscaldando fino ad incipiente ebollizione, in 50 CC. di soluzione di KOH all' 1 % la soluzione prende subito un colorito bruno e col raffreddamente non lascia depositare nulla. Acidificando con H_2SO_4 si forma un precipitato leggero, bruno, resinoso.

Anche per ebollizione prolungata con acqua si resinifica.

Noi abbiamo fatto una soluzione in acqua della sostanza riscaldando solo per ii tempo necessario a disciogliera. Si lasciò raffreddare la soluzione che era incolora e si saggiarono alcune gocce filtrate con $AgNO_3$, acido per HNO_3: non si ottenne nemmeno inalbamento.

Riscaldando invece a ricadere per un'ora, la soluzione acquista una colorazione giallo-verdastra; per raffreddamento si ottengono ancora dei piccoli aghi del chetone, e le acque madri filtrate, dànno un precipitato di cloruro di argento. La formazione di acido cloridrico aumenta prolungando il riscaldamento fino a trasformazione completa del chetone. Noi non siamo però riusciti a separare l'alcool formatosi per la facilità con cui avviene la resinificazione.

[1] Ci proponiamo di ottenere chetoalcooli a nucleo pirrolico, impiegando i cloruri degli ossiacidi liberi o esterificati, come ad esempio, il cloruro dell'acido glicolico: $Cl . CO . CH_2 OH$.

Sale di piridonio. $NH:C_4H_3.CO\text{-}CH_2Cl.NC_5H_5$

Allo scopo di eliminare nel trattamento suddetto l'azione resinificante dell'acido cloridrico, abbiamo cercato di combinare il clorometilpirroile con la piridina, e siamo riusciti facilmente allo scopo sciogliendo gr., 0,5 di prodotto in 10 cc. di piridina Kahlbaum anidra, e riscaldando fino ad incipiente ebolizione. Si separa subito una sostanza oleosa, densa che col raffreddamento solidifica, rimanendo attaccata alle pareti del recipiente. Si decanta la piridina in eccesso e si cristallizza il residuo solido dall'alcool. Si ottengono dei piccoli aghi a p. f. 135°. Sono solubili facilmente nell'acqua meno solubile a freddo, in alcool, etere di petrolio, in benzolo e in ligroina. La soluzione acquosa contiene del cloro ionico, presenta reazione nettamente alcalina e dà un precipitato cristallino, giallo arancio quando viene trattata con $PtCl_4$; con $AuCl_3$ si ottiene pure un precipitato cristallino giallo-bruno.

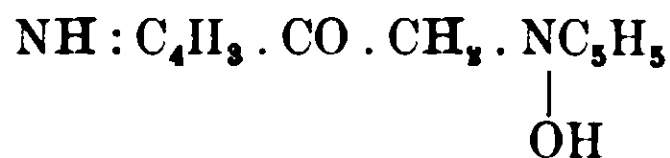
Una determinazione di azoto ci diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,2788: N cc. 30,40 e 16°,3 e 751 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{11}H_{11}ON_2Cl$: N 12,58; Trovato %: N 12,56.

Trattando la soluzione acquosa concentrata con idrato potassico al 50 % si forma un bel precipitato giallo d'oro formato da cristallini lucenti, solubili in presenza di molta acqua, dando una soluzione che ricorda per il suo colore quella dell'acido picrico. Raccolti ed asciugati sono colorati in giallo d'ocra, e così allo stato grezzo riscaldati a 140° incominciano a contrarsi di volume e ad annerirsi, a 153° sono completamente fusi con decomposizione.

Il nuovo prodotto corrisponde con tutta probabilità all'idrato di piridonio:

$$NH:C_4H_3.CO.CH_2.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}C_5H_5$$

È solubile oltre che nell'acqua, in alcool; meno solubile in etere etilico, benzolo, ligroina, insolubile in etere di petrolio.

Noi abbiamo tentato di analizzare questo composto, cristallizzandolo prima dal benzolo, ma dopo un giorno di riposo, da questo solvente si ottiene come polvere amorfa di colore terroso che si scioglie più difficilmente nei solventi suddetti. Lo stesso deposito si ottiene

subito aggiungendo alla soluzione benzenica etere di petrolio. Oltre i caratteri di solubilità e l'aspetto tutto della sostanza è cambiato anche il p. f.: incomincia a fondersi con decomposizione intorno agli 80°.

α. amminoacetilpirrolo (metilenchetopirrilammina)

$$NH : C_4H_3 . CO . CH_2 . NH_2$$

Gr. 1 di clorometil-α-pirrilchetone si riscaldano in tubo chiuso a 90-95° con ammoniaca in soluzione acquosa concentrata. All'apertura del tubo il liquido si presenta colorato in bruno e lungo le pareti ed al fondo del tubo stesso vi si trova un deposito di sostanza cristallina bruna. Raccolta su filtro ed asciugata pesa gr. 0,89 ed una piccola quantità se ne ricava ancora per concentrazione dalle acque madri.

È solubile in alcool, cloroformio, benzolo, e dà, quando è pura, soluzioni gialle con fluorescenza verde; è molto poco solubile in ligroina, insolubile in etere di petrolio; nell'acqua non si scioglie a freddo, molto poco a caldo. Per purificarla si tratta con porzioni diverse di benzolo a ricadere, finchè questo solvente si colora in giallo, poi tutta la soluzione benzenica viene portata per distillazione ad un terzo di volume: il liquido filtrato per raffreddamento dà un deposito cristallino che quando è asciutto completamente si presenta in foglie con lucentezza madreperlacea, colorate in giallo oscuro. Non ha punto di fusione, nè di decomposizione netto; a poco a poco col riscaldamento incomincia ad imbrunirsi e a 290° sembra decomposto solo in parte senza fondere.

Gr. 0,1022 di sostanza diedero cc. 20,02 di N alla temperatura di 16° e 755 mm. di pressione.

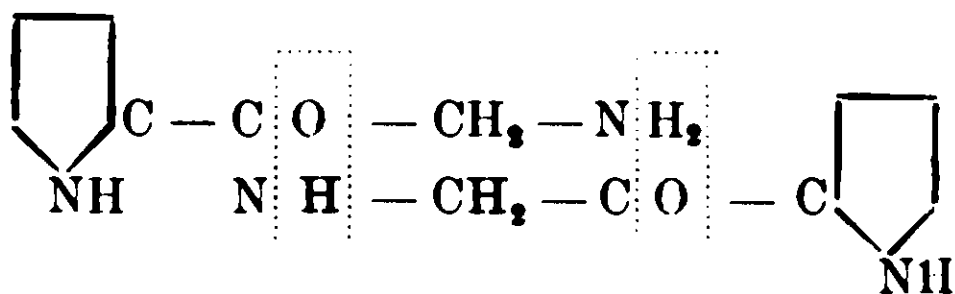
Calcolato per $C_6H_8ON_2$: N 22,62; Trovato %: N. 22,57.

Il nuovo alcaloide, come abbiamo ricordato, riduce il liquido cupro-potassico e la soluzione ammoniacale di nitrato di argento; si scioglie nell'acido cloridrico diluito e riprecipita con ammoniaca; sulle soluzioni di cloruro d'oro, di platino e di palladio esercita pure azione riducente, per cui non si riesce ad isolare i rispettivi cloruri doppi.

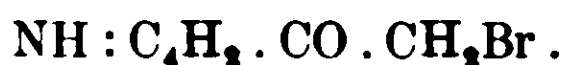
Aggiungendo alla soluzione cloridrica deil'amino-acetilpirrolo un po' di soluzione di nitrito sodico s'ottiene un intorbidamento verde

bruno, che tende a disciogliersi per agitazione, acquistando la soluzione di un colorito più chiaro.

Con processo analogo a quello delle altre chetoammine conosciute cercheremo di passare col nostro prodotto alla dipirrilpiperazina:

$$\begin{array}{l} C_4H_3NH{:}C - C\,O\;\;\; - CH_2 - N\,H_2 \\ \qquad\quad N\,H\;\; - CH_2 - C\,O\;\; - C{:}C_4H_3NH \end{array}$$

IL

Bromometilpirroile (α-pirrilbromometilchetone)

$NH : C_4H_3 . CO . CH_2Br .$

Operando come nella preparazione dell'α-pirrilclorometilchetone abbiamo aggiunto a poco a poco su una mol. gr. di magnesilpirrolo, raffreddato per bene, una mol. gr. di cloruro dell'acido monobromoacetico : $Cl . CO . CH_2Br$, diluito con etere anidro. Il prodotto della reazione, lasciato prima in riposo per 24 ore e poi trattato con ghiaccio, fornisce per ripetute estrazioni con etere un residuo cristallino bruno che, cristallizzato dalla ligroina in presenza di carbone animale, si ottiene in aghi bianchi, p. f. 96°. È solubile in alcool, etere etilico, poco in etere di petrolio, solubile a caldo in acqua.

Sostanza impiegata gr. 0,1806 : AgBr 0,1810.

Sostanza impiegata gr. 0,2207: N cc. 14,02 a 16° e 753 mm. di pressione.

Calcolato per C_6H_6ONBr: Br 42,55 ; N 7,45

Trovato °/₀ Br 42,63 ; N 7,33

L'α-pirrilbromometilchetone, sciolto a caldo in acqua dà pure per aggiunta di nitrato d'argento e di una goccia di ammoniaca un precipitato fioccoso, bianco, che si annerisce facilmente alla luce, solubile in eccesso di ammoniaca.

All'ebollizione con acqua resiste meno del corrispondente composto clorurato, e come questo si conserva inalterato per lungo tempo se conservato in recipienti colorati.

III.

Iodiometilpirroile (α-pirriliodometilchetone).

$$NH : C_4H_3 . CO . CH_2J .$$

Si ottiene come i due precedenti composti analoghi impiegando nella reazione il cloruro dell'acido monoiodioacetico, $Cl . CO . CH_2J$. La reazione col magnesilpirrolo si svolge nell'identico modo, solo è necessario un maggiore raffreddamento data la maggiore labilità dell'iodio rispetto agli altri alogeni. Il residuo cristallino che si ottiene dal solito estratto etereo viene cristallizzato dall'etere di petrolio in presenza di carbone animale: si ottengono cosi aghi bianchi con leggera tendenza al giallo, solubili in alcool, etere etilico, benzolo e ligroina, p. f. 81°.

Sostanza impiegata gr. 0,2397: AgJ gr. 0,2401.

Calcolato per C_6N_6ONJ: J 54,01; trovato %: J 54,10.

Disciolto in acqua tiepida per aggiunta di solo nitrato d'argento non fornisce nessun precipitato, aggiungendo invece successivamente una goccia di ammoniaca si ottiene un precipitato bianco tendente al giallo che non tarda ad imbrunire. Resiste meno, com'era prevedibile, degli altri due composti analoghi alogenati, all'azione dell'acqua bollente [1].

Pavia — Istituto di chimica generale delia R. Università. Luglio 1912.

[1] Questa maggiore labilità dell'iodio, lascia prevedere la possibilità del suo impiego per la preparazione del corrispondente magnesilcomposto:

$$NH : C_4H_3 . CO . CH_2 . MgJ$$

Come è noto in proposito, l'α-bromocanfora che ha un gruppo funzionale analogo dà un magnesiaco normale: $C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} CH - MgBr \\ | \\ CO \end{array} \right.$ (Malgren, Brühl: Berichte, 36, 2608; 37, 746; G. Oddo Gazz. Chim. it. 34, II, 46, 1904); così pure gli eteri dei fenoli alogenati noi nucleo: $C_6H_4\left\langle \begin{array}{l} MgX \\ OR \end{array} \right.$. Non mancano però casi in cui il magnesile introdotto nella molecola viene a reagire col gruppo carbonilico, come avviene per es. col magnesilacetobutile

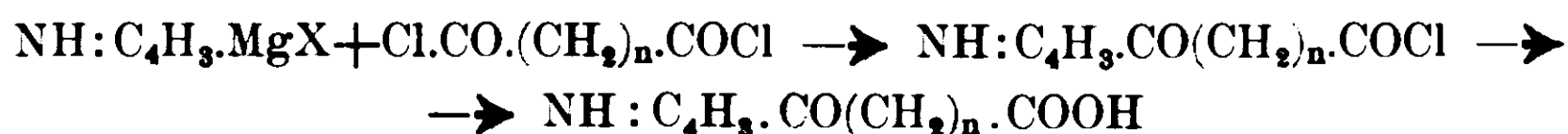
$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . MgX$$

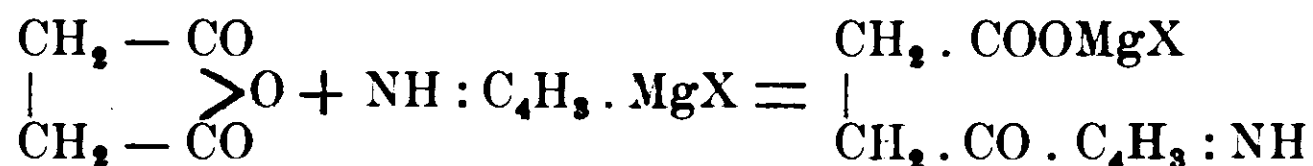
che si trasforma appena formato nel composto: $\begin{array}{l} CH_2 . CH_2 \\ | \\ CH_2 . CH_2 \end{array} \!\!>\! C \left\langle \begin{array}{l} OMgX \\ CH_3 \end{array} \right.$, il quale per azione dell'acqua dà il metilciclopentanolo (Zelinsky e Moser, Berichte, 35, 2684).

Sintesi nel gruppo del pirrolo. Nota IX: Acido pirroilacetico·

di BERNARDO ODDO e AUGUSTO MOSCHINI.

Per potere arrivare agli acidi α-, β- e γ-chetonici a nucleo pirrolico, uno di noi si era proposto in lavori anteriori [1], o di cambiare opportunamente i rapporti stechiometrici fra un cloruro d'acido bibasico ed il magnesilpirrolo, sì da evitare la formazione degli α-, β- e γ-dichetoni che ha già descritto:

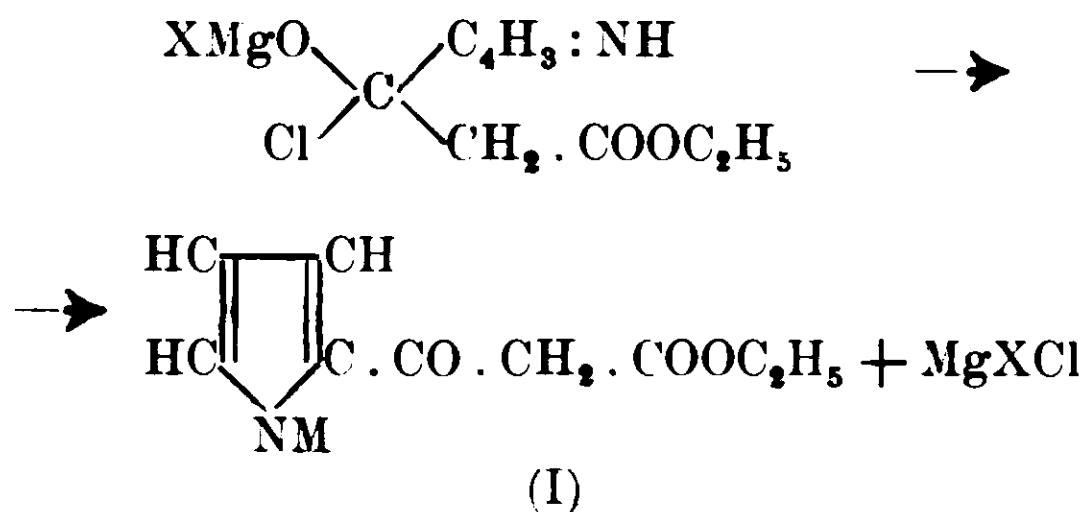
$$NH:C_4H_3.MgX + Cl.CO.(CH_2)_n.COCl \rightarrow NH:C_4H_3.CO(CH_2)_n.COCl \rightarrow$$
$$\rightarrow NH:C_4H_3.CO(CH_2)_n.COOH$$

ovvero di provocare un'addizione del magnesilpirrolo su una molecola di anidride ciclica:

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \quad\quad >O \\ CH_2-CO \end{matrix} + NH:C_4H_3.MgX = \begin{matrix} CH_2.COOMgX \\ | \\ CH_2.CO.C_4H_3:NH \end{matrix}$$

Al risultato desiderato siamo ora invece arrivati per una via molto più semplice e che fornisce rendimenti teorici. Crediamo opportuno comunicarla con questa nota preliminare, essendo, come è evidente, estesa l'applicazione degli acidi chetonici alla sintesi organica, e numerosi e di natura diversa i prodotti che dai nuovi composti possono derivare.

Facendo agire il monocloruro del monoester etilico dell'acido malonico sul magnesilpirrolo, si ha come con gli altri cloruri acidi, formazione prima di un prodotto di addizione, e poi per eliminazione della parte minerale, l'ester dell'acido chetonico:

$$\begin{matrix} XMgO \\ Cl \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_4H_3:NH \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} HC=\!=CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC \quad\quad C.CO.CH_2.COOC_2H_5 \\ \diagdown \; \diagup \\ NM \end{matrix} + MgXCl$$

(I)

In questo modo abbiamo ottenuto l'ester etilico del pirril-β-chetopropanoico (I) o

(1) B. Oddo, Gazzetta chim. it. 41, I, 248 (1911); Rend. del R. Istit. Lombardo di sc. e lett. Serie II, voi. 44, 84 (1911): B. Oddo e C. Dainotti, Gazz. chim ital., 42, I, 716 (1912).

acido pirroilacetico,

prodotto ben cristallizzato che per saponificazione dà l'acido libero pure cristallino. L'operazione viene eseguita nel seguente modo:

Gr. 1,4 di magnesio vengono messi a reagire con gr. 7,3 di bromuro di etile in presenza di etere anidro e poi con gr. 4,4 di pirrolo. Ottenuto il magnesilpirrolo si raffredda il pallone contenente il prodotto con acqua corrente, e si fa cadere su di esso a goccia a goccia, servendosi di un imbuto a rubinetto il cloruro di etilmalonile, gr. 10, diluito con etere anidro. Si ottiene un torbido giallo che subito dopo precipita al fondo del recipiente, acquistando un colorito sempre più oscuro, che diventa rossastro dopo il riscaldamento a b. m. per circa due ore.

Finito il riscaldamento si tratta con ghiaccio e si agita opportunamente fino ad ottenere la separazione netta di due strati limpidi; l'etereo e l'acquoso che presentano reazione debolmente alcalina. Separato lo strato etereo, si esauriscono le acque con altro etere, tutta la parte eterea infine, eliminato per distillazione il solvente, lascia una massa di cristalli aghiformi che odorano un po' di pirrolo, di cui sono inquinati. Messi ad asciugare su mattone poroso si hanno aghetti colorati in giallo pallido.

Sono solubili facilmente in alcool, etere etilico, benzolo, cloroformio; poco solubili a freddo in ligroina, abbastanza a caldo; quasi insolubili in etere di petrolio.

Cristallizzati dalla ligroina, riscaldando a b. m., si ottengono lunghi fili aggruppati fra di loro che ricordano la lana di vetro. Sono colorati in giallo canarino e fondono a 71°.

Sostanza impiegata gr. 0,2091 : CO_2 gr. 0,4593 : H_2O gr. 0,1182.

Sostanza impiegata gr. 0,2356 : N . cc. 16,80 a 20° e 751 mm. di pressione.

Calcolato per $NH:C_4H_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$: C 59,63 ; H 6,11 ; N 7,73

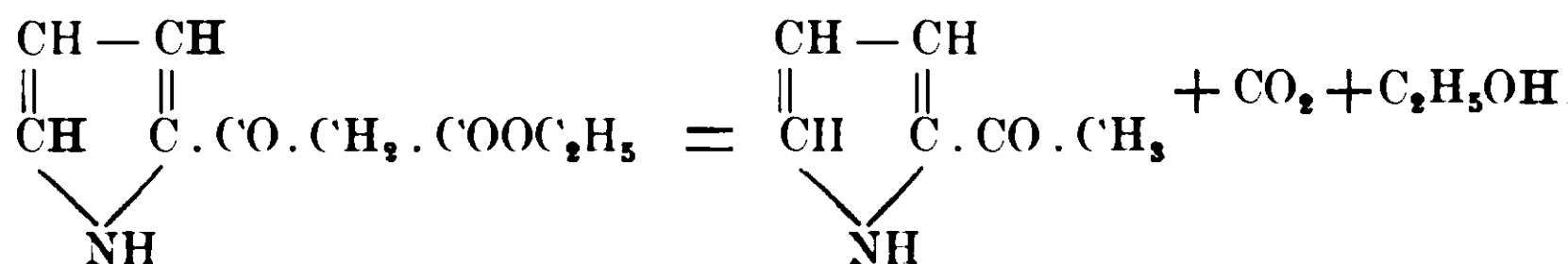
Trovato %: C 59,90 ; H 6,28 N 8,01

La determinazione del peso molecolare eseguita crioscopicamente, impiegando come solvente il benzolo, ha fornito i seguenti risultati:

	Concentraz.	Abbassamento	M. P. Trov.	M. P. Calcol.
gr.	0,2090	0°,056	186	181,09
»	0,4187	0°,110	190	
»	1,0098	0°,259	194	

L'etere etilico dell'acido pirroilacetico è abbastanza solubile a freddo nell'acqua. La sua soluzione acquosa trattata con nitrato d'argento e poi con una goccia d'ammoniaca dà un precipitato bianco, solubile in eccesso di ammoniaca; la soluzione alcoolica con cloruro ferrico si colora in verde.

Trattato a caldo anche con gli alcali diluiti si scinde nettamente in metilpirrilchetone, alcool ed anidride carbonica:

$$\begin{matrix} CH-CH \\ \| \quad \| \\ CH \quad C.CO.CH_2.COOC_2H_5 \\ \diagdown\diagup \\ NH \end{matrix} = \begin{matrix} CH-CH \\ \| \quad \| \\ CH \quad C.CO.CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ NH \end{matrix} + CO_2 + C_2H_5OH$$

reazione questa che dimostra esaurientemente la costituzione del nuovo ester d'acido β-chetonico.

Per ottenere l'acido libero abbiamo trattato gr. 2 di ester con circa 50 cc. di potassa al 2,5 %, ed abbiamo agitato in imbuto a rubinetto fino ad ottenere soluzione completa. Acidificando in seguito con acido solforico diluito e freddo, si ottiene un debole precipitato giallo arancio che viene estratto rapidamente e ripetutamente con etere. Questo asciugato su cloruro di calcio e poi concentrato, dà un residuo cristallino che asciugato su mattone poroso diviene quasi bianco. Per purificarlo lo si discioglie, con una temperatura di circa 45°, in poco benzolo; alla soluzione benzenica filtrata si aggiunge dell'etere di petrolio fino ad intorbidamento e poi si riscalda di nuovo; in questo modo si separano già a caldo dei bei aghi bianchi, sottili, alcuni molto lunghi, che lasciati all'aria diventano un po' giallognoli.

Fondono a 95° con rapido sviluppo di anidride carbonica.

Sostanza impiegata gr. 0,2033: CO_2 gr. 0,4101: H_2O gr. 0,0849.

Calcolato per NH: $C_4H_3.CO.CH_2.COOH$: C 54,90; H 4,59

Trovato %: C 55,01; H 4,66

L'acido α-pirroilacetico è solubile nell'alcool, nel benzolo e nell'etere etilico, meno in ligroina, meno ancora in etere di petrolio. Messo a bollire anche in presenza di solventi si decompone parzialmente in anidride carbonica ed in α-pirrilmetilchetone secondo l'equazione già riportata per il suo ester.

Pavia — Istituto di Chimica generale della R. Università, luglio 1912.

L'azione dell'acido fosforico concentrato sopra la glicerina.

Nota II di A. CONTARDI.

L'etere fosforico che fu oggetto di maggior numero di ricerche è certamente quello della glicerina. Era naturale infatti che questo etere, preparato per la prima volta dal Pelouse ([1]), e riscontrato poco dopo da varii autori tra i prodotti di scomposizione di molte sostanze contenute negli organismi viventi aventi funzioni fisiologiche della massima importanza, come il sangue, il giallo d'uovo ([2]), la bile ([3]), e trovato anche allo stato libero nei muscoli ([4]), dovesse essere oggetto di preparazione industriale ed avere, specialmente dopo le ricerche sulla azione fisiologica fatte dal Bardet e da altri, una larga applicazione nel campo farmaceutico. Molti furono i metodi consigliati per preparare l'acido glicerofosforico e si può dire che ogni stabilimento segua processi suoi speciali, quasi tutti però fanno capo all'antico del Portes e Prunier dell'anno 1894 ([5]), leggermente modificato dal Prunier stesso undici anni dopo ([6]) tenendo conto delle osservazioni fatte dal Carrè ([7]). Con questo metodo si mettono a reagire quantità equimolecolari di glicerina (d = 28° B^e) ed acido fosforico (d = 60° B^e) dapprincipio ad una temperatura di 150° ed in seguito a 115°-125°.

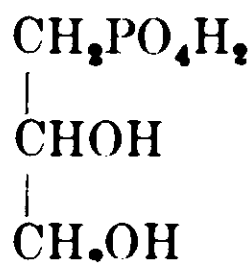
Il rendimento in glicerofosfato di calcio è sempre assai scarso e si aggira intorno al decimo del calcolato teorico non solo, ma è anche assai inferiore a quello che si dovrebbe avere calcolandolo dalla quantità di acido fosforico eterificato. Si idearono varii mezzi per studiare e seguire l'andamento della reazione e stabilire la quantità di acido fosforico eterificato: quello che meglio risponde allo scopo è il processo dell' Imbert ed Astruc ([8]), impiegato più tardi con leggiere modificazioni dal Carrè e basato sul diverso modo di comportarsi dei

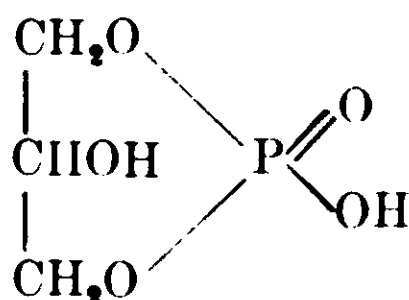
([1]) Comptes Rendus XXI pag. 718.
([2]) Gobley. Comptes Rendus XXI pag. 766.
([3]) Stroker Jahresber. 1861 pag. 797.
([4]) Tudichum. Jahresber. 1876 pag. 577.
([5]) Portes e Prunier. Journal de Chim. et Phar. 5 serie, t. XXIX pag. 393.
([6]) Prunier. Bulletin de la Soc. Chim. IV serie, voi. I, pag. 1046.
([7]) P. Carrè. Annales de Chim. et Phys. serie VIII, t. V, pag. 365.
([8]) Imbort e Astruc. Comptes Rendus XXV pag. 1039.

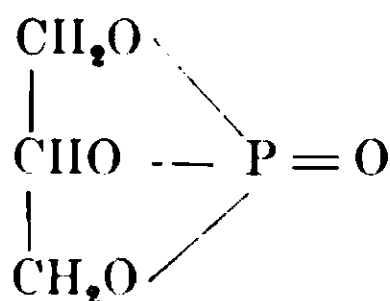
tre ossidrili dell'acido fosforico verso gli indicatori, eliantina, fenolftaleina, e fenolftaleina e cloruro di calcio.

Secondo il Carrè la reazione tra una molecola di glicerina ed una di acido fosforico conduce alla formazione di tre eteri differenti contemporaneamente ed esclusivamente.

Il primo

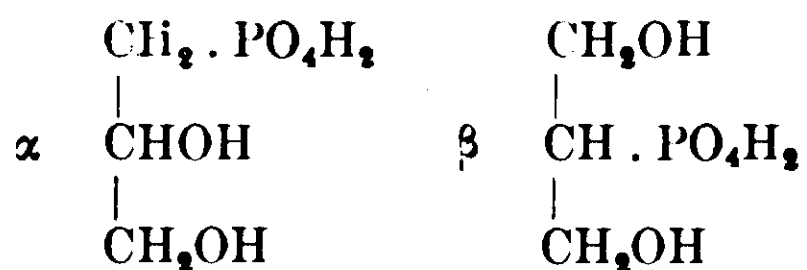
$$\begin{array}{l} CH_2PO_4H_2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

è monoacido all'eliantina, biacido alla fenolftaleina; il secondo:

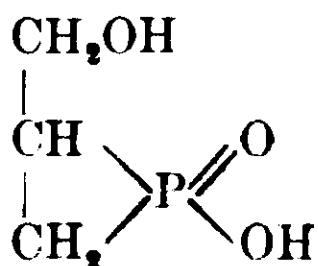
$$\begin{array}{l} CH_2O\diagdown \\ | \qquad\qquad P\begin{array}{l}\nearrow O \\ \searrow OH\end{array} \\ CHOH \\ | \\ CH_2O\diagup \end{array}$$

è monoacido all'eliantina ed alla fenolftaleina; il terzo:

$$\begin{array}{l} CH_2O\diagdown \\ | \\ CHO - P = O \\ | \\ CH_2O\diagup \end{array}$$

è neutro agli indicatori; l'acido fosforico puro, tenuto conto delle osservazioni fatte in proposito dal Berthelot (1), è monoacido all'eliantina, biacido alla fenolftaleina, triacido alla fenolftaleina e cloruro di calcio.

Dopo le ricerche dell'Ulpiani sull'attività ottica della lecitina (2) il Willstätter (3) trovava che l'acido glicerofosforico ottenuto dai composti organici naturali era otticamente attivo e ben diverso da quello preparato sinteticamente e che la differenza tra i due prodotti non era dell'ordine di quella esistente tra i composti otticamente attivi e la loro forma racemica. Tutin e Hann (4) in seguito trovarono che l'acido glicerofosforico preparato per sintesi è una miscela dei due acidi isomeri α e β:

(1) **Comptes Rendus CXXXII pag. 1277.**
(2) **Gazzetta Chimica Italiana XXXI vol. II pag. 47.**
(3) **Berichte der Chem. Ges. XXXVII, III, pag. 3753.**
(4) **Bulletin de la Soc. Chim. 1907, IV serie, voi. I, pag. 1046.**

$$\alpha \quad \begin{array}{l} CH_2 . PO_4H_2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \qquad \beta \quad \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH . PO_4H_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Deriva quindi di logica conseguenza che, pur volendo ammettere col Carrè che l'eterificazione successiva nel passaggio da monoetere a dietere si effettui preferibilmente negli ossidrili alcoolici primarii, accanto al dietere sopra detto si avrà anche l'altro dietere:

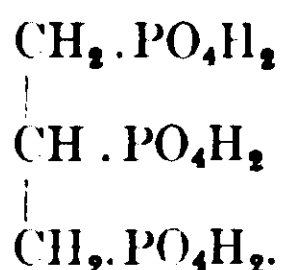
$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH \searrow \quad /\!\!/ O \\ | \qquad > P < \\ CH_2 \nearrow \quad \searrow OH \end{array}$$

proveniente dall'acido glicerofosforico β.

Era stato notato dal Carrè che, se si compie l'eterificazione nel vuoto della pompa a mercurio, tutto l'acido fosforico scompare agli indicatori colorati e si ottiene un unico prodotto neutro, insolubile negli ordinarii solventi, che è appunto il trietere sopra accennato, e se d'altra parte si saponifica parzialmente il trietere si ottiene quantitativamente l'acido glicerofosforico ordinario.

Si arrivava così alla conclusione che nella eterificazione con acido fosforico degli alcoli polivalenti, quando il numero degli ossidrili alcoolici è sufficiente e non intervengano fenomeni di disidratazione, la reazione si effettua di preferenza tra una molecola di alcool ed una di acido fosforico.

La reazione che avviene però tra la glicerina e l'acido fosforico, e quella che si ha tra altri alcoli polivalenti e lo stesso acido, come dimostrerò in altre note, è assai più complicata di quanto non sia generalmente ammesso.

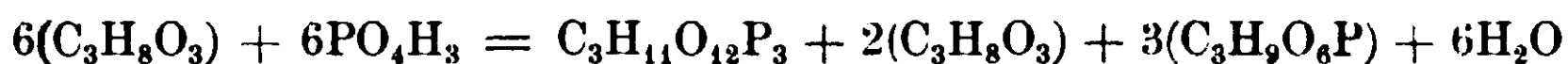
Anche quando si mescolano in proporzioni equimolecolari glicerina ed acido fosforico, l'eterificazione non si effettua solo tra molecola e molecola, ma anche sempre e contemporaneamente una molecola di glicerina reagisce con tre molecole di acido fosforico e si arriva ad ottenere una miscela contenente in quantità notevole l'etere trifosforico:

$$\begin{array}{l} CH_2 . PO_4H_2 \\ | \\ CH . PO_4H_2 \\ | \\ CH_2 . PO_4H_2 . \end{array}$$

Se poi si sottopone all'eterificazione una molecola di glicerina o di triacetina con tre molecole di acido fosforico si ottiene solamente ed esclusivamente l'etere trifosforico di questo alcool.

Siccome una molecola di tale composto ha, almeno parzialmente, lo stesso comportamento rispetto agli indicatori di tre molecole di acido glicerofosforico ordinario e nelle misure di eterificazione fatte fino ad ora si tenne conto solo della quantità di acido fosforico combinato prescindendo dalla glicerina rimasta inalterata, e siccome i sali di questo acido glicerotrifosforico coi metalli alcalinoterrosi sono rispetto alla solubilità ed ai caratteri fisici superficiali assai simili ai corrispondenti sali dell'acido fosforico ordinario, così essi, con questi ultimi confusi, non furono mai oggetto di studii speciali.

Se una miscela equimolecolare di glicerina anidra ed acido fosforico privo di acqua si eterifica alla pressione di 18-20 mm. di mercurio alla temperatura di 130° per la durata di 10-12 ore, metà dell'acido fosforico impiegato si trasforma nell'acido glicerotrifosforico, l'altra metà, nella prima fase si trasforma nell'acido glicerofosforico ordinario (α e β) mentre un terzo della glicerina non prende parte alla reazione.

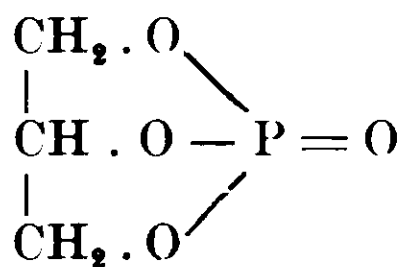
Le trasformazioni compiutesi sono quindi rappresentate dall'equazione:

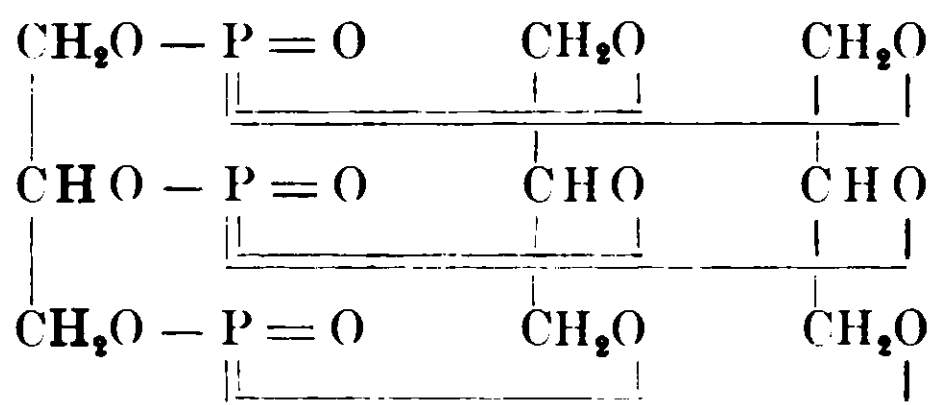
$$6(C_3H_8O_3) + 6PO_4H_3 = C_3H_{11}O_{12}P_3 + 2(C_3H_8O_3) + 3(C_3H_9O_6P) + 6H_2O$$

Questo fatto da me constatato potrebbe sembrare in cotraddizione con quanto aveva osservato il Carrè, e cioè che si riesce a trasformare una miscela equimolecolare di glicerina ed acido fosforico quantitativamente nel trietere neutro qualora si operi nel vuoto della pompa a mercurio.

Faccio subito notare che, se si eterifica una miscela di tre molecole di acido fosforico ed una di glicerina ed il prodotto finale ottenuto, acido glicerotrifosforico, si tratta con due molecole di glicerina anidra nel vuoto della pompa a mercurio nelle condizioni dettate dal Carrè, si arriva ad ottenere pressochè quantitativamente l'etere neutro solido identico, in tutti i caratteri fisici e chimici, a quello descritto dal Carrè stesso.

Bisogna quindi ammettere che l'acido glicerotrifosforico sotto l'azione della glicerina a caldo e nel vuoto si saponifichi ritornando ad acido glicerofosforico ordinario, ed indi nuovamente perda due

molecole d'acqua per molecola di acido generatosi per dar luogo alla formazione del trietere:

```
CH₂.O
|     \
CH . O — P = O
|     /
CH₂.O
```

Oppure che la formola del trietere data dal Carré non sia la vera e che essa debba essere triplicata. Nel qual caso l'acido glicerotrifosforico formatosi ripeterebbe successivamente con altre due molecole di glicerina quanto una molecola di questo alcool fa con tre molecole di acido fosforico dando luogo ad un prodotto di questa struttura:

```
CH₂O — P = O        CH₂O        CH₂O
|      ||___________|__|        |__|
|      _____________|___________|
CHO — P = O         CHO         CHO
|      ||___________|__|        |__|
|      _____________|___________|
CH₂O — P = O        CH₂O        CH₂O
       ||_____________|___________|
```

A. — *Preparazione dell'acido glicerotrifosforico.* — In un palloncino si mescolano gr. 9,2 di glicerina disidratata e gr. 32,1 di acido fosforico cristallizzato: la miscela, attraversata da una leggera corrente d'aria secca, è mantenuta per 10 ore alla temperatura di 120° ed alla pressione di 20 mm. di mercurio. La perdita in peso fu dopo questo tempo di gr. 8. Nel pallone rimane uno sciroppo di color paglierino leggermente fluorescente, assai denso, solubilissimo nell'acqua e nell'alcool. Esso venne disciolto nell'acqua e portato ad un litro (sol. A).

D'altra parte vennero disciolti gr. 9,2 di glicerina anidra in 500 cc. di acqua, vi si aggiunsero gr. 32,1 di acido fosforico cristallizzato ed il tutto si portò ad un litro con altra acqua (sol. B). Si trattarono 10 cc. della sol. A con 30 cc. della soluzione d'acetato d'ammonio in acido acetico (secondo Pincus) ed indi si titolarono colla soluzione uranilica (1 cc. = 0,005 P_2O_5) all'ebullizione. Occorsero cc. 28 di soluzione titolata per avere al tocco col ferrocianuro di potassio una colorazione rosso-bruna intensa, cioè si dimostrarono presenti gr. 6,104 di fosforo per litro, cioè i due terzi di quello che si trova dosandolo sotto forma di pirofosfato di magnesio dopo distruzione della sostanza organica.

È da notarsi però che quando si aggiunse il ventiduesimo cc. della soluzione uranilica titolata al tocco col ferrocianuro si aveva già una colorazione rosea che non aumentò di intensità se non al 28 cc., e che tale colorazione rosea non si otteneva se si impiegava per il tocco il liquido da saggiare freddo. Se si tiene conto di questo primo accenno di eccesso di acetato d'uranio, allora la quantità di fosforo ottenuta in questo dosaggio è la metà di quello realmente presente. La soluzione B titolata nello stesso modo diede come contenuto in fosforo gr. 9,2 per litro.

Si titolarono con soda normale cc. 100 delle due soluzioni A e B ai tre indicatori, eliantina, fenolftaleina, e fenolftaleina e cloruro di calcio a 40°-45°.

Indicatori	Sol. A cc. 100	Sol. B cc. 100
Eliantina	NaOH/N cc. 29	NaOH/N cc. 30
Fenolftaleina	NaOH/N cc. 54	NaOH/N cc. 60
Fenolftaleina e cloruro di calcio	NaOH/N cc. 70	NaOH/N cc. 89,2

Si saturarono a bagno maria cc. 400 della soluzione A con barite (indicatore fenolftaleina), si lavò il precipitato in più riprese con 600 cc. d'acqua bollente aspirando alla pompa, indi, staccato dal filtro, sospeso in un litro d'acqua a 20° e lasciato in contatto con essa 48 ore, fu di nuovo aspirato e lavato con un altro litro di acqua fredda. Tutte le acque madri e di lavaggio (tre litri e mezzo) evaporate a b. m. diedero gr. 2,300 di residuo secco a 105° che calcinato perdette gr. 0,280 di peso.

Il sale di bario rimasto sul filtro, seccato a 105°, pesava gr. 28,4: il calcolato teorico per il sale di bario dell'acido glicerotrifosforico, che, come vedremo in seguito, a 105° trattiene ancora una molecola d'acqua, dedotta la solubilità del sale stesso in tre litri e mezzo di acqua a 28°, sarebbe di gr. 28,148.

Una parte del sale baritico sospeso nell'acqua venne lasciato per otto giorni a temperatura ambiente (28° di media), indi filtrato un litro della soluzione ed evaporato a secco a 105° diede gr. 0,700 di residuo, che calcinati lasciarono g. 0,622 di cenere. La determinazione del fosforo e del bario dimostrarono che questa cenere era pirofosfato di bario.

La soluzione acquosa del sale di bario riscaldata all'ebullizione

ha la proprietà d'intorbidarsi fortemente. L'intorbidamento però scompare quasi completamente per raffreddamento. Gr. 0,500 di sale baritico seccati a peso costante a 105° diedero gr. 0,45 di residuo. Gr. 0,322 diedero gr. 0,298 di solfato baritico.

Il liquido filtrato dal solfato di bario, tirato a secco a bagno maria, distrutta la sostanza organica con acido nitrico d. 1,50, di nuovo portato a secco, soprasaturato con ammoniaca e precipitato, coi reattivo triplo, diede gr. 0,140 di pirofosfato di magnesio.

Gr. 0,832 diedero gr. 0,144 di CO_2 e gr. 0,0715 di H_2O.

	Trovato °/₀	Calcolato °/₀ per $C_3H_5(PO_4Ba)_3+H_2O$
Ceneri	89,0	89,02
Ba	54,40	54,5
P	12,1	12,29
C	4,58	4,76
H	0,95	0,92

L'acido libero si ottiene nel miglior modo scolorando a freddo, con nero animale privo di fosfati, il prodotto di una eterificazione eseguita nel modo sopradetto, diluito prima con acqua, indi concentrando la soluzione incolora da principio a bassa temperatura sotto forte depressione (18-20 mm.) in corrente di gas inerte: in ultimo innalzando lentamente la temperatura fino a 105°-110° e mantenendovi lo sciroppo fino a peso costante.

Del resto se l'eterificazione venne eseguita con tutte le cure e le sostanze impiegate erano pure, l'etere che ne risulta risponde già ai caratteri di purezza richiesti ordinariamente.

È uno sciroppo densissimo di colore leggermente paglierino, con leggera fluorescenza verde, solubile in tutte le proporzioni nell'acqua e nell'alcool. Raffreddato fortemente non cristallizza, ma diventa vetroso e friabile. Le soluzioni acquose concentrate (19 °/₀) acidificate con acido nitrico in presenza di molibdato ammonico generano un abbondante precipitato bianco assai simile a quello già descritto dal Posternak per l'acido della fitina. Il precipitato si scioglie assai facilmente nell'acqua e la soluzione bollita a lungo dà luogo a formazione di fosfomolibdato di ammonio. Le soluzioni dell'acido sono inattive alla luce polarizzata.

Gr. 0,280, distrutta la sostanza organica a b. m. con acido nitrico, diedero gr. 0,2785 di pirofosfato di magnesio.

Gr. 0,287 di sostanza diedero gr. 0,1135 di CO_2 e gr. 0,090 di H_2O.

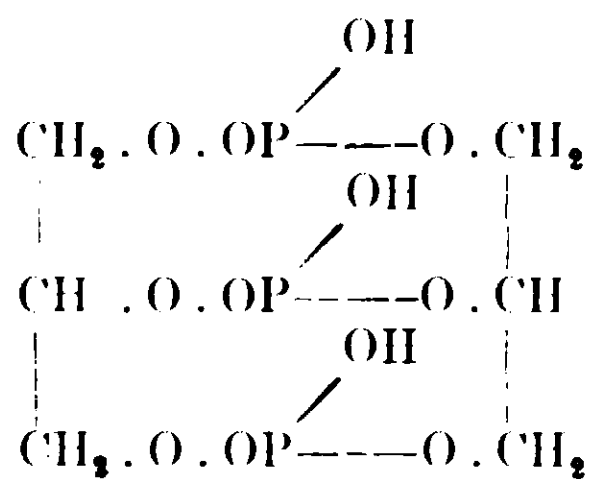
	Trovato %	Calcolato % per $C_3H_5(PO_4H_2)_3$
C	10,75	10,84
H	3,47	3,34
P	27,78	28,01

L'acido glicerotrifosforico è assai più stabile degli altri mono e bieteri. In soluzione acquosa rimane inalterato anche dopo parecchi mesi: scaldato con acido solforico diluitissimo in tubo chiuso a 160°-165° si scinde in glicerina ed acido fosforico. La barite a pressione ordinaria e all'ebullizione non lo saponifica.

B. — *Azione di una molecola di acido glicerotrifosforico su una di glicerina.* — Se si tratta una grammimolecola di acido glicerotrifosforico con una molecola in grammi di glicerina anidra alla temperatura di 120°-130° ed alla pressione di 18-20 mm. di mercurio facendo attraversare lo sciroppo da una debole corrente di idrogeno secco, e si arresta il riscaldamento solo quando la perdita in peso corrisponde a tre molecole grammi d'acqua (15–20 ore), indi immediatamente parte del prodotto raffreddato rapidamente si scioglie in acqua fredda e si titola con soda all'eliantina, poi si aggiunge fenolftaleina, si osserva che per breve tempo anche questo secondo indicatore segna reazione alcalina. Basta un leggiero riscaldamento, perchè la reazione alla fenolftaleina diventi acida: la colorazione rossa riappare solo dopo l'aggiunta di una quantità di alcali corrispondente a quella impiegata per il primo viraggio all'eliantina.

Se il prodotto di questa seconda eterificazione si scioglie in acqua, si scolora con poco nero animale e si neutralizza a caldo con barite, indi il precipitato si raccoglie su filtro e si essica, all'analisi esso dimostra essere il sale di bario dell'acido glicerotrifosforico precedentemente descritto: le acque madri contengono oltre allo stesso sale di bario disciolto, anche l'eccesso di glicerina.

Perciò se è vero che l'acido glicerotrifosforico in presenza di nuova glicerina può dar luogo alla formazione di dietere (acido diglicerotrifosforico) monoacido alla ftaleina ed all'eliantina, esso è però assai instabile ed in contatto dell'acqua dà nuovamente glicerina ed acido glicerotrifosforico. A questo dietere, e per il modo di preparazione e per i prodotti nei quali si scinde per successiva saponificazione, si dovrà assegnare la seguente costituzione

```
                OH
               /
CH2 . O . OP------O . CH2
|               OH      |
|              /        |
CH  . O . OP------O . CH
|               OH      |
|              /        |
CH2 . O . OP------O . CH2
```

C — *Azione di una molecola di acido glicerotrifosforico sopra due di glicerina.* — Si aggiunsero ad una molecolagrammo di acido glicerotrifosforico due molecolegrammo di glicerina anidra: ed in un'altra prova ad una molecola di acido diglicerotrifosforico una molecola in grammi di glicerina. Queste due miscele vennero riscaldate a lungo nel vuoto della pompa a mercurio, nello stesso modo indicato dal Carrè per la formazione del trietere neutro. La massa dapprima schiumeggiante divenne in seguito spugnosa e solida. Il prodotto lavato con acqua, con alcool e con etere e sottoposto all'analisi diede:

Sostanza gr. 0,545 = CO_2 gr. 0,525 : H_2O gr. 0,193.

Sostanza gr. 0,481 previa distruzione della sostanza organica diedero gr. 0,391 di $P_2O_7Mg_2$.

Calcolato $^0/_0$ per $C_3H_5PO_4$: C 26,47 ; H 3,67 ; P 22,79.
Trovato $^0/_0$: C 26,83 ; H 3,93 ; P 22,6.

D — *Azione di tre molecole di acido fosforico sopra una molecola di triacetina.* — Scaldando una molecola di triacetina con tre molecole di acido fosforico a pressione ordinaria a 120°, in una corrente d'idrogeno secco, si ottiene quasi quantitativamente l'acido glicerotrifosforico, e si eliminano tre molecole di acido acetico. Se ad una molecola di acido glicerotrifosforico si aggiunge una molecola di triacetina nelle stesse condizioni fisiche sopradette, si eliminano ancora quasi tre molecole di acido acetico, ma contemporaneamente si forma un po' di sostanza carboniosa e piccole quantità di aldeide acrilica. Se ad una molecola di acido diglicerotrifosforico si aggiunge una molecola di triacetina a 120° non si liberano che traccie di acido acetico. Perciò mentre il primo ed il secondo ossidrile dell'acido fosforico spostano l'acido acetico della triacetina, il terzo ossidrile ancora rimasto libero non può spostare da questo gliceride l'acido acetico.

E. — *Acido fosforico concentrato e glicerina molecola a molecola* — Si scaldarono a bagno d'olio proporzioni equimolecolari di acido fosforico privo d'acqua gr. 19,6 e di glicerina anidra gr. 18,4 alla pressione di 20 mm. di mercurio ed a 125° per 20 ore in una debole corrente d'idrogeno. Lo sciroppo risultante venne diluito a 200 cc. con acqua distillata (Sol. A). Contemporaneamente a gr. 19,6 dello stesso acido fosforico vennero aggiunti 100 cc. di acqua, indi gr. 18,4 di glicerina, ed il tutto fu portato con altra acqua a 200 cc. (Sol. B).

Si titolarono 10 cc. delle due soluzioni alla temperatura di 40°-45° coi tre soliti indicatori, eliantina, fenolftaleina e fenolftaleina e cloruro di calcio.

	Sol. A cc. 10	Sol. B cc. 10
Eliantina	NaOH/N cc. 9,1	NaOH/N cc. 9,8
Fenolftaleina	NaOH/N cc. 16,5	NaOH/N cc. 19,6
Fenolftaleina e cloruro di calcio	NaOH/N cc. 20,5	NaOH/N cc. 27,8

A due cc. della soluzione A vennero aggiunti 20 cc. della soluzione di acetato ammonico in acido acetico (secondo Pincus) e quindi titolata al tocco e bollente con una soluzione di acetato di uranio (gr. 0,005 di P_2O_5 per cc.): dopo il 15 cc. si ha già colorazione rosea al tocco con ferrocianuro, cioè si sarebbe trovato solamente la metà del fosforo realmente presente; se non che aggiungendo ancora altro acetato di uranio la tinta rosea non aumenta che di poco, ciò che rende incerto questo metodo di dosaggio.

Si scolorarono 100 cc. della soluzione A con nero animale ed il liquido limpido venne saturato a b. m. con barite. Raccolto il precipitato su filtro, lavato rapidamente sul filtro con acqua fredda, sospeso in altra acqua e nuovamente rifiltrato e seccato a 105° si ebbero gr. 12, 5 di sale baritico. Calcolando che la metà dell'acido fosforico si fosse trasformata nel sale di bario dell'acido glicerotrifosforico si sarebbero avuti gr. 12,6. Sottoposto il sale all'analisi diede: gr. 0,330 calcinati perdettero gr. 0,036. Le ceneri disciolte in acido cloridrico diluito diedero gr. 0,306 di $BaSO_4$ e gr. 0,1434 di pirofosfato di magnesio.

Gr. 0,907 di sostanza diedero gr. 0,157 di CO_2 e gr. 0,076 di H_2O.

	Trovato %	Calcolato % per $C_3H_5(PO_4Ba)_3 + H_2O$
Ceneri	89,1	89,02
Ba	54,51	54,5
P	12,12	12,29
C	4,72	4,76
H	1,06	0,92

Il sale di bario venne scomposto a b. m. colla quantità calcolata di acido solforico, indi l'acido ottenuto fu trasformato nel sale di piombo passando pel sale sodico, lavato e di nuovo scomposto il sale con idrogeno solforato. Concentrata nel vuoto, la soluzione acquosa dell'acido così ottenuta dà tutte le reazioni chimiche dell'acido glicerotrifosforico, e l'analisi elementare dell'acido secco risponde alla formola $C_3H_5(PO_4H_2)_3$.

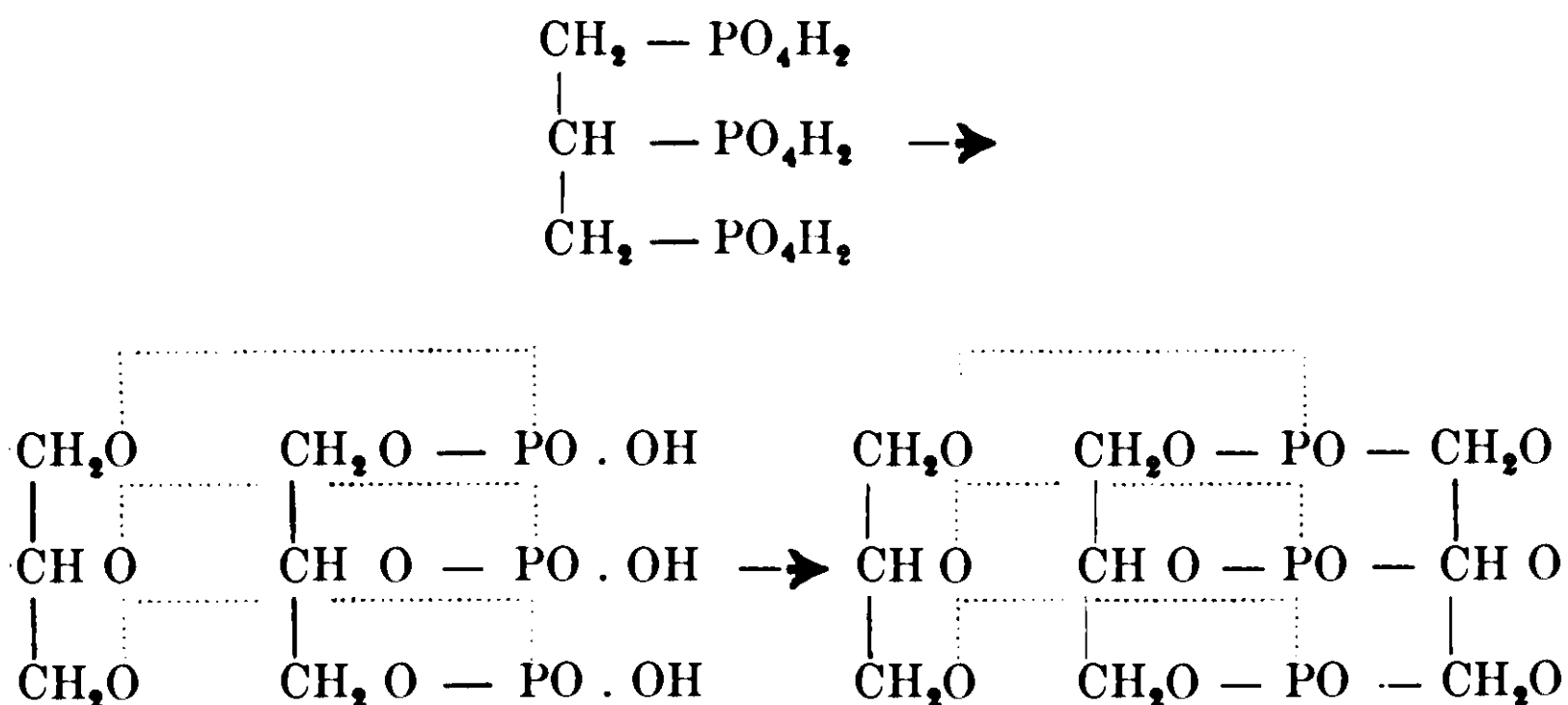
Come si vede adunque sull'eterificazione di una molecola di glicerina con una di acido fosforico, metà di questo acido si trasforma in acido glicerotrifosforico. Questa adunque è la causa vera dello scarso rendimento che si ha industrialmente nella preparazione dei glicerofosfati. Aumentando la quantità di glicerina rispetto all'acido fosforico l'andamento generale della reazione è ancora identico, solo la velocità di eterificazione è diminuita. Resta ancora dimostrato che i numeri dati dal Carrè riguardanti la velocità di eterificazione della glicerina coll'acido fosforico hanno un valore assai relativo, poichè egli trascura nell'esame un quarto componente della miscela degli eteri che corrisponde nientemeno che alla metà dell'acido fosforico impiegato. Ed anche che la glicerina eterificandosi con acido fosforico tende a formare un acido glicerotrifosforico passando attraverso all'acido α e β glicerofosforico.

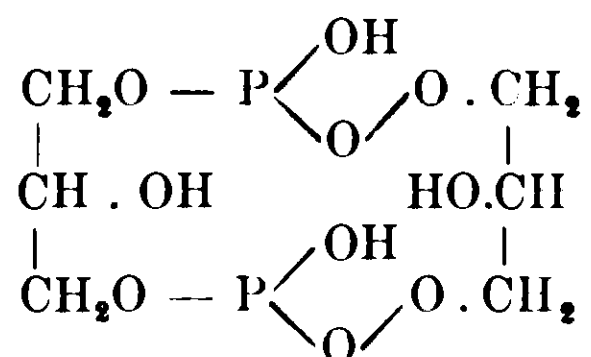
Rimagono ancora da fare alcune osservazioni intorno alla formazione degli altri eteri superiori.

Intanto il dietere descritto dal Carrè, e che non si è potuto sino ad ora isolare, è senza dubbio diverso da quello da me ottenuto per azione della glicerina sopra l'acido glicerotrifosforico. Il Carrè stesso per via indiretta aveva potuto stabilire infatti che il rapporto tra carbonio e fosforo portava per questo dietere alla formula minima $C_3H_7PO_5$. Questo dietere d'altra parte è più stabile di quello avuto da me, come descrissi più sopra. Ora se si considera che una molecola di glicerina ed una di acido fosforico possono essere trasfor-

mati quasi quantitativamente in trietere e si tien conto che nella prima fase metà dell'acido fosforico si trasforma in acido glicerotrifosforico, e se si tien conto dei risultati esposti in B, tale trietere deve generarsi attraverso ad eterificazioni successive. Cioè l'acido glicerotrifosforico reagendo con una molecola di glicerina genererà l'acido diglicerotrifosforico, questo a sua volta con nuova molecola di glicerina darà il trietere neutro:

$$\begin{array}{l} CH_2 - PO_4H_2 \\ | \\ CH - PO_4H_2 \quad \rightarrow \\ | \\ CH_2 - PO_4H_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} CH_2O & CH_2O - PO.OH & & CH_2O \quad CH_2O - PO - CH_2O \\ | & | & & | \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad | \\ CH\ O & CH\ O - PO.OH & \rightarrow & CH\ O \quad CH\ O - PO - CH\ O \\ | & | & & | \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2O & CH_2O - PO.OH & & CH_2O \quad CH_2O - PO - CH_2O \end{array}$$

D'altra parte invece l'acido glicerofosforico, che secondo la legge dei grandi numeri deve formarsi in proporzioni doppie del glicerofosforico, eterificandosi molecola a molacola darà il dietere:

$$\begin{array}{l} CH_2O - P\begin{matrix} OH \\ \diagup \\ \diagdown \\ O \end{matrix}O.CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH.OH \qquad\quad HO.CH \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2O - P\begin{matrix} OH \\ \diagup \\ \diagdown \\ O \end{matrix}O.CH_2 \end{array}$$

e questo è il dietere tenuto in considerazione dal Carrè nel quale gli ossidrili eterificati sono di alcool primario. L'acido β-glicerofosforico reagisce a sua volta con questo bietere e lo trasforma nel trietere neutro.

Cosicchè da due acidi differenti, passando attraverso a due differenti dieteri, si arriva allo stesso trietere neutro. La grandezza molecolare del trietere dimostrerebbe indiscutibilmente questa ipotesi, ma il trietere è, come anche notò il Carrè, insolubile nella massima parte dei solventi ordinari: anche l'acido fosforico cristallizzato non

lo porta in soluzione inalterato. Le trasformazioni successive della glicerina e della triacetina sotto l'azione dell'acido fosforico dànno però un buon grado di probabilità all'ipotesi da me esposta.

Laboratorio di Chimica Organica della R Scuola Superiore di Agricoltura.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39.

Cu_2S 89.06 % ×70

Fig. 1.

Cu_2S 66.42 %

Fig. 2.

Cu_2S 50.7 % ×70

Fig. 3.

Cu_2S 49.90 %

Fig. 4.

Cu_2S 32.10 % ×70

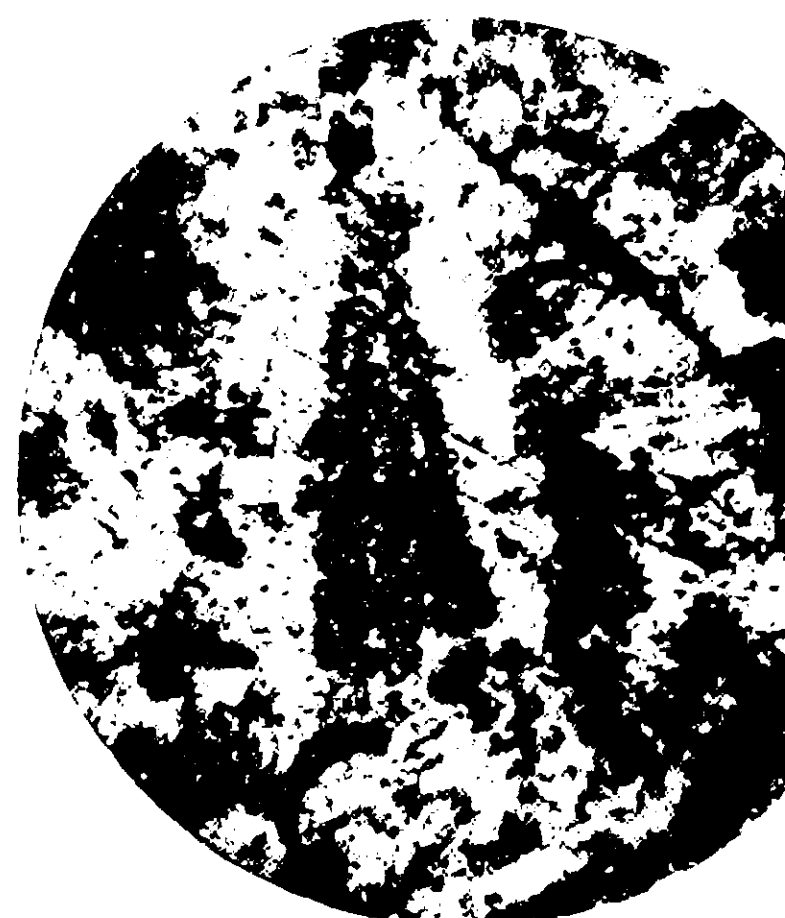
Fig. 5.

Cu_2S 16.66 %

Fig. 6.

Ricerche sulla sintesi diretta dei gliceridi.

Nota di I. BELLUCCI

Nel 1854 Berthelot, con ricerche rimaste memorabili, dimostrava che i comuni gliceridi possono tutti facilmente ottenersi per sintesi, facendo agire a caldo i relativi acidi grassi sulla glicerina. Da allora in poi parecchi chimici si sono occupati fino ai giorni nostri della ricostruzione sintetica dei gliceridi, prendendo di mira sia i mono-, di- e trigliceridi, sia i gliceridi semplici come quelli misti.

I metodi chimici seguiti per raggiungere queste sintesi non potevano essere che due: l'uno diretto (azione dell'acido grasso sulla glicerina), l'altro indiretto (azione delle cloridrine o bromidrine della glicerina sui sali alcalini degli acidi, azione dei cloruri degli acidi sulla glicerina, etc.)

Il metodo indiretto ha avuto sempre un notevole sopravvento su quello diretto, portando a risultati più sicuri specialmente nella preparazione dei mono- e digliceridi ed in quella dei gliceridi misti, tantochè, con lavori molto recenti, si è giunti per via indiretta a preparare, nel numero previsto dalla teoria, gliceridi misti aventi nella stessa molecola tre radicali acidi diversi, ed a definire nettamente le posizioni da questi occupate.

Il sopravvento preso in tal modo dai metodi indiretti di sintesi, ha fatto sì che ancora oggi si presentino diversi punti oscuri intorno all'eterificazione diretta della glicerina per opera degli acidi grassi superiori, intorno alla quale, dopo la classica memoria del Berthelot, si ha una letteratura non molto estesa, con ricerche generalmente brevi, slegate l'una dall'altra e prive di ogni carattere sistematico.

Avendo avuto occasione di effettuare delle eterificazioni della glicerina rispettivamente con gli acidi palmitico, stearico ed oleico, mi sono trovato perciò di fronte ad alcune questioni che non apparivano ancora chiarite e che mi hanno condotto ad istituire appositamente le ricerche che riferisco in questa Nota, facendole precedere da una succinta parte storica intesa appunto a lumeggiare le conoscenze che fino ad oggi si avevano su questo interessante argomento, limitatamente ai gliceridi superiori di tipo semplice, aventi cioè ognun d'essi radicali di un solo acido.

PARTE STORICA.

Per chiarezza tale riassunto è suddiviso nei tre capitoli seguenti:

1) — *Pressione, temperatura, durata della reazione;*
2) — *Proporzioni dei reagenti e rendimenti;*
3) — *Andamento dell'eterificazione.*

I. — Pressione, temperatura, durata della reazione.

Pressione superiore alla normale:

Berthelot [1] (1854) ha riscaldato a temperature oscillanti da 200° a 275°, in tubi chiusi, l'acido grasso con la glicerina (ovvero acido grasso e mono- o digliceride), per un numero d'ore molto variabile.

Heintz [2] (1854) ha ottenuto una monostearina (impura di tristearina) riscaldando in tubo chiuso, per qualche ora a 200°, ac. stearico e glicerina, e la tristearina riscald. a 270° monostearina ed ac. stearico.

Hundeshagen [3] (1883): una monostearina riscaldando glicerina e acido stearico in tubo chiuso, a 200°-220° per 40 ore.

Chittenden e Smith [4] (1884): le palmitine riscaldando acido palmitico e glicerina a 180°-200° per 4 ore, entro una storta munita di tubo terminale che peseava sotto il mercurio.

Marie [5] (1896): i gliceridi degli acidi cerotico e melissico riscaldando a 180-220° in tubo chiuso la glicerina con questi acidi.

Quensell [6] (1909): la monostearolina, riscaldando per 5 ore a 160-170°, in tubo chiuso, glicerina ed acido stearolico.

Pressione ordinaria:

Hundeshagen: una distearina riscaldando a 180°-200° monostearina e acido stearico, in una storta tubulata, finchè passava oltre tant'acqua quanta se ne calcolava per la reazione.

Reimer e Will [7] (1887): la trierucina facendo agire sulla dierucina l'acido erucico a circa 300°.

(1) Annal. de chim. et phys. [3] *41*, 216 (1854).
(2) Pogg. Annal. *93*, 435 (1854).
(3) Journ. f. prakt. Chem. [2] *28*, 219 (1883).
(4) Americ. Chemic. Journ. *6*, 230 (1884).
(5) Annal. de chim. et phys. [7] 7, 201 (1896).
(6) Berichte *42*, 2440 (1909).
(7) Berichte, *20*, 2385 (1887).

Juillard [1] (1895): la triricinoleina scaldando, a contatto dell'aria, l'acido ricinoleico con glicerina a 230° per 6 ore.

Meyer [2] (1897): la triricinoleina, da acido ricinoleico e glicerina riscaldati a 280°-300°, in corrente di anidride carbonica, fino a che più non si svolgeva acqua.

Pressione ridotta:

Scheij [3] (1899): diversi trigliceridi di acidi grassi saturi (tra cui la laurina, miristina, palmitina, stearina) riscaldando in aria rarefatta l'acido grasso con glicerina e facendo attraversare la massa reagente da una corrente di aria secca (aspirata attraverso un capillare) allo scopo precipuo di trascinare il vapor d'acqua formatosi nella reazione e di promuovere una continua agitazione, producendo così un più intimo contatto fra le sostanze reagenti. Riscaldava a temperature mai superiori a 200°, talora per la durata di tre giorni, finchè non si svolgeva più vapor d'acqua. (Pressioni non precisate).

Kreis e Hafner [4] (1903): una distearina, col metodo Scheij, ora accennato, riscaldando a 200° per 8 ore ac. stearico e glicerina. (Pressione non precisata).

Guth [5] (1903): la tristearina, col metodo Scheij, riscaldando a 00°-220° α-distearina ed acido stearico fino a che più non si svolgeva acqua. (Pressione non precisata).

Quensell: seguendo il metodo Scheij, da glicerina ed acido stearolico il relativo digliceride (press. 10 mm.; temp. 190°; 8-10 ore riscaldamento) e da glicerina ed acido behenolico il di- (id. id.) e il trigliceride. Per avere quest'ultimo dovè riscaldare per 18 ore a 205°-210°, mantenendo la pressione ad 1 mm. [6].

(1) Bulletin [3] *13*, 240 (1895).
(2) Archiv. der Pharmacie *235*, 184 (1897).
(3) Rec. de Pays Bas, *18*, 169 (1899).
(4) Berichte, *36*, 1123.
(5) Zoitschr. f. Biologie, *44*, 85 (1903).
(6) La sintesi diretta dei gliceridi a pressione ridotta, ha trovato per opera di G. Gianoli un'applicazione industriale nella deacidificazione degli olii scadenti per mezzo della glicerina. (Atti VI Congresso chimica applicata, Roma 1906, voi 3, pag. 54). Ricordo a tale proposito le discussioni polemiche recentemente svoltesi fra me ed il Gianoli (Rendic. Accad. Lincei 1911 e Rendic. Soc. Chim. Ital., 1911 e 1912).

II. — Proporzioni dei reagenti, rendimenti.

Circa le proporzioni dei reagenti adoperati dai singoli sperimentatori nell'eterificazione in questione, devesi distinguere a seconda che venne adoperato eccesso di uno di essi, ovvero la sola quantità stechiometrica.

Eccesso d'uno dei reagenti :

Berthelot ha in ogni caso adoperato un forte eccesso di acido o di glicerina, eccesso che talora si spingeva fino a dieci volte il peso necessario. Nessun accenno ai rendimenti.

Heintz ha preparato la monostearina da ac. stearico con forte eccesso di glicerina e la tristearina da monostearina e forte eccesso di ac. stearico. Rendimenti non precisati.

Hundeshagen per avere la monostearina ha riscaldato l'ac. stearico con forte eccesso di glicerina. Non fa menzione del rendimento.

Juillard ha ottenuto la triricinoleina dall'acido ricinoleico e glicerina adoperando una quantità di glicerina doppia di quella necessaria, (ciò che portò alla formazione di notevole quantità di diricinoleina). Nessun accenno circa i rendimenti.

Marie preparando i gliceridi degli acidi cerotico e melissico ha adoperato eccesso di uno di reagenti, giungendo a rendimenti molto piccoli.

Meyer ha preparato la triricinoleina impiegando un eccesso di glicerina ; non indica la quantità di gliceride ricavata.

Scheij ha costantemente adoperato un eccesso di acido grasso. Non parla affatto di rendimenti.

Kreis e Hafner hanno preparato una distearina da acido stearico e tre volte il peso teorico di glicerina. Non fanno alcun accenno al rendimento.

Guth ha preparato la tristearina dall'α-distearina ed acido stearico in eccesso: nessuna menzione riguardo ai rendimenti.

Quensell ha ottenuto il monogliceride dell'acido stearolico riscaldando l'acido stearolico con tre volte la quantità calcolata di glicerina ; i digliceridi dell'acido stearolico e dell'acido behenolico riscaldando la glicerina rispettivamente con leggero eccesso (10 %) di questi acidi. Rendimenti non precisati.

Quantità stechiometriche :

Hundeshagen ha preparato una distearina partendo da quantità stechiometriche di monostearina e di acido stearico. Il rendimento raggiunse il 75-80 % in prodotto greggio.

Chittenden e Smith hanno preparato la mono-, di-e tripalmitina, rispettivamente da una grammi-molecola di glicerina con una, due, tre grammi-molecole di acido palmitico. I rendimenti relativi in gliceride grezzo furono:

Tripalmitina. . . .	Rendimento	59,5 %
Dipalmitina	»	36,7 %
Monopalmitina . . .	»	24,5 %

Reimer e Will hanno ottenuto la trierucina riscaldando acido erucico e dierucina in proporzioni stechiometriche. Nessun accenno circa i rendimenti.

III. — Andamento dell'eterificazione.

Berthelot ha provato che:

1) — I monogliceridi si possono formare riscaldando l'acido grasso con eccesso di glicerina;

2) — I digliceridi sia direttamente dall'acido grasso più glicerina, fermando la reazione ad un certo punto, sia facendo reagire la glicerina sui trigliceridi;

3) — I trigliceridi facendo agire un grande eccesso di acido grasso sui mono- o sui digliceridi corrispondenti; più generalmente sui primi.

In ispecie per quel che riguarda la formazione dei digliceridi, Berthelot non poteva giungere che a miscele. Tuttavia è interessante notare come dalle sue esperienze risalti la relativa facilità con cui i trigliceridi possono con un eccesso di glicerina retrogradare a mono- e digliceridi, per quanto nessun dato sistematico emerga da esse circa l'andamento dell'eterificazione.

Chittenden e Smith riscaldando eguali pesi di acido palmitico e glicerina hanno ottenuto un prodotto dal quale, per mezzo della diversa solubilità in alcool, hanno potuto separare la mono-, la di- e la tripalmitina. Anche riscaldando la glicerina (una grammi-molecola) rispettivamente con una, due, tre grammi-molecole di acido palmitico hanno nei singoli casi ottenuto in preponderanza la palmitina relativa, mescolata però sempre con quantità non indifferenti delle altre due.

Heintz (dalla mono alla tristearina), Hundeshagen (dalla mono-

alla distearina), Reimer e Will (dalla di- alla trierucina), Marie (dalla dicerotina e dimelissina alla tricerotina e trimelissina), Guth (dalla di- alla tristearina) hanno sperimentalmente confermato la possibilità, messa per primo in evidenza da Berthelot, di passare dai mono- ai di- ed ai trigliceridi e dai di- ai trigliceridi per opera dei relativi acidi grassi.

Quensell riscaldando in tubo chiuso l'acido behenolico con eccesso di glicerina notò che si formavano sempre miscele del mono- e del digliceride.

Da quanto sopra è esposto possono trarsi le seguenti considerazioni:

Per quello che riguarda la *pressione* è evidente come sia molto dannoso, nei riguardi del rendimento, di compiere l'eterificazione della glicerina con gli acidi grassi elevati ad una pressione superiore alla normale. Per l'azione saponificante che l'acqua prodottasi esercita all'elevata temperatura della reazione, si ha con questo metodo un rendimento molto piccolo in gliceride. A pressione ordinaria l'eterificazione suddetta può compiersi facilmente, considerando che la reazione si svolge generalmente a temperatura molto superiore a quella di ebollizione dell'acqua, e d'altra parte inferiore ai punti di ebollizione della glicerina e degli acidi grassi che entrano nei comuni gliceridi superiori. La reazione si effettua però più agevolmente a pressione ridotta giacchè in tali condizioni si ha una più facile eliminazione dell'acqua prodottasi nella reazione, specialmente se si ha cura di tenere opportunamente agitata la massa reagente.

Per quanto concerne la *temperatura,* gli autori sono concordi nell'ammettere che la reazione tra glicerina ed acidi grassi acquisti una notevole velocità a 180°-200° ed, a seconda delle condizioni sperimentali, tale temperatura è stata da essi elevata fino a 260°-275° (ed anche a 300°, Meyer). Naturalmente per quanto il calore somministrato era più basso, per altrettanto si prolungava la *durata* della reazione intorno alla quale si hanno presso i vari autori i limiti più vasti, oscillanti da poche ore fino a tre giorni (Scheij) e financo a 114 ore (Berthelot).

Circa le *proporzioni dei reagenti* la maggior parte degli speri-

mentatori, a partire da Berthelot, ha impiegato un notevole eccesso di uno di essi (glicerina od acido grasso), al disopra delle quantità teoriche. Hundeshagen è stato il primo ad impiegare quantità stechiometriche e dopo di lui Chittenden e Smith e poi Reimer e Will.

In riguardo ai *rendimenti* in gliceridi, come si è visto, si hanno pochissimi dati. Non si possono naturalmente prendere in considerazione, quand'anche fossero riportati, i dati di quegli sperimentatori che hanno adoperato un eccesso di uno dei reagenti, ma vanno considerati soltanto quelli che hanno impiegato quantità stechiometriche e tra questi troviamo due soli autori che fanno menzione dei rendimenti ottenuti, in ogni caso molto bassi. Hundeshagen parla infatti di un rendimento in gliceride non superiore all'80 per cento; Chittenden e Smith di rendimenti oscillanti dal 25 al 60 per cento.

Intorno all'*andamento dell'eterificazione* già le ricerche di Berthelot avevano messo in chiaro che agendo sui trigliceridi con glicerina si ha la retrogradazione dei primi a di- ed a monogliceridi. Inoltre le ricerche di Chittenden e Smith hanno provato che mettendo a reagire acido palmitico con forte eccesso di glicerina è possibile di riscontrare nel prodotto della reazione tanto la mono- che la di- e la tripalmitina. Per quanto a me risulta null'altro si conosce circa l'andamento dell'eterificazione della glicerina con gli acidi grassi superiori (per la preparazione dei gliceridi semplici) all'infuori di queste poche notizie d'indole qualitativa.

Con tale eterificazione possono adunque prepararsi molto bene i trigliceridi e probabilmente i monogliceridi (per quanto sia possibile che risultino in tal modo miscele dei due isomeri α e β). La preparazione diretta dei digliceridi non è invece in linea generale da ritenersi effettuabile perchè, sia che si parta dai trigliceridi per azione della glicerina, sia che si parta dalla glicerina o dai monogliceridi, per azione di quantità calcolate di acido grasso, è difficile ottenere unicamente la formazione di digliceridi, e d'altronde la separazione netta di questi specialmente dai monogliceridi è nel maggior numero dei casi di estrema o meglio non superabile difficoltà.

PARTE SPERIMENTALE.

I.

(In collaborazione con il dott. D. Bachilli).

Dalla letteratura sopra riportata non risulta se con l'impiego delle sole quantità stechiometriche di glicerina e di acido grasso si possa giungere ad un rendimento in gliceride praticamente totale. Parecchi AA. hanno bensì posto a reagire quantità stechiometriche di dette sostanze ma, o non hanno fatta poi menzione alcuna dei rendimenti ovvero questi sono risultati molto lontani da quelli teorici.

In verità, a meno che non fossero intervenute durante la reazione a caldo dalle vaste alterazioni, ovvero addirittura delle notevoli perdite di uno dei reagenti per distillazione, non si comprende a priori perchè l'eterificazione in questione non debba con le sole quantità stechiometriche dei reagenti compiersi per intiero, qualora si abbia cura di allontanare continuamente l'acqua prodottasi nella reazione e di premunirsi contro l'azione dell'ossigeno atmosferico.

Apparendo pertanto necessario di sgombrare il campo da questa prima fondamentale incertezza ho senz'altro compiuto delle prove a tale riguardo, prendendo anzitutto di mira la preparazione della tripalmitina.

Le esperienze vennero compiute a pressione ridotta entro palloncino Kjeldhal da 200 cm. Questo palloncino era munito di tappo a due fori per uno dei quali passava un termometro (il cui bulbo giungeva ad essere completamente immerso nella massa reagente) mentre attraverso l'altro trovavasi verticalmente innestato un tubo di vetro, del diametro interno di 1 cm., ripiegato diverse volte a larghi *zig-zag* e superiormente connesso ad una torretta a cloruro di calcio per mezzo della quale era in comunicazione con una pompa di aspirazione a caduta di acqua. Il palloncino era riscaldato in bagno di vasellina.

Vennero posti in tal modo a reagire glicerina ed acido palmitico, nei rapporti di 1 molec. della prima e 3 mol. del secondo [1]. Dopo aver

[1] Gli acidi palmitico, oleico o stearico, adoperati nelle esperienze descritte in questa Nota, provenivano dalla ditta Kahlbaum, nella qualità speciale „ Kahlbaum ", avente realmente un grado molto elevato di purezza.

La glicerina Kahlbaum. dens. 1,26, veniva riscaldata spesso nel vuoto a 150°, per un paio d'ore, e mantenuta entro pesafiltri nel vuoto, su anidride fosforica.

rarefatta l'aria nell'interno dell'apparecchio (H = 30-40 mm., mantenuta costante per tutta la durata dell'esperienza) si cominciava il riscaldamento fino a raggiungere con lentezza i 180°, temperatura alla quale si iniziava una reazione molto manifesta, con copiosa eliminazione di acqua. Dopo tre ore di permanenza a 180° la temperatura veniva gradualmente elevata fino a 240° e quivi mantenuta per altre due-tre ore, dopo le quali si notava la completa scomparsa della glicerina dal fondo della massa fusa. Si lasciava raffreddare a pressione ridotta e dopo aver aggiunto un po' di carbone animale ed una piccola quantità di idrato di calcio secco (per togliere la debole acidità residua, oscillante in varie prove dal 2 al 4 % di acido palmitico) si scioglieva, entro lo stesso palloncino, il prodotto della reazione in etere anidro, mantenendo questo a leggera ebollizione per un quarto d'ora. La soluzione eterea accuratamente filtrata, in modo da non avere perdite della sostanza disciolta, si lasciava evaporare entro capsula tarata e si poteva così pesare, dopo essicamento nel vuoto, il gliceride formatosi. Questo si presentava di reazione neutra, di bellissimo aspetto bianco; alle determinazioni cui fu sottoposto (p. di f.; indice saponificazione; numero di Hehner) risultò essere tripalmitina pura.

In riguardo ai rendimenti si ebbe in due prove distinte:

I. Gr. 3,5 glicerina e gr. 29,2 ac. palmitico dettero gr. 29,2 tripalmitina. (Teorico gr. 30,6).

II. Gr. 3,2 glicerina e gr. 26,7 ac. palmitico dettero gr. 26,9 tripalmitina. (Teorico gr. 28,0).

Quant. ottenuta		Quant. calcolata
I	II	
95,4	96,1	100

Come vedesi i rendimenti in gliceride possono ritenersi praticamente completi, qualora si rifletta che col metodo impiegato sono inevitabili piccole perdite di glicerina trascinate dal vapor d'acqua, malgrado essa si trovi a reagire sotto lo strato acido grasso-gliceride e malgrado ogni precauzione nell'evitare riscaldamenti bruschi.

Identici rendimenti vennero ottenuti nelle preparazioni della trioleina e della tristearina, eseguite nelle stesse condizioni. Si può perciò concludere che nella preparazione dei comuni gliceridi superiori, effettuata a pressione ridotta e con l'impiego delle sole quantità ste-

chiometriche di acido grasso e di glicerina si giunge a rendimenti molto vicini a quelli previsti dalla teoria.

Questo risultato che, ripeto, appariva logicamente prevedibile, toglie tuttavia di mezzo tutte le incertezze che in proposito abbiamo visto incontrarsi nella letteratura della sintesi diretta dei gliceridi, e dimostra in pari tempo la inutilità di impiegare un eccesso di acido grasso come hanno invece usato i diversi sperimentatori anche in ricerche abbastanza recenti.

Lasciando in disparte la preparazione diretta dei digliceridi, la quale, per le ragioni su accennate, non può condurre a risultati sicuri, rimane la possibilità di ottenere direttamente, oltre i trigliceridi, anche i monogliceridi. Ed è con l'intenzione di ampliare le ricerche in riguardo ai rendimenti che ho rivolto per l'appunto la mia attenzione anche alla preparazione di questi ultimi.

Per tale scopo ho posto a reagire glicerina ed acido palmitico, entrambi nella proporzioni di una grammimolecola, lasciando inalterate le condizioni sperimentali indicate per la tripalmitina. Trascorse quattro ore di riscaldamento sono stato sorpreso dal fatto che l'acidità della massa reagente era quasi completamente scomparsa mentre ancora al fondo del palloncino trovavasi una quantità notevole di glicerina. La massa della reazione venne tuttavia decantata dal residuo di glicerina e trattata come al solito con un po' di carbone e idrato di calcio secco, in soluzione eterea anidra. Il filtrato abbandonò per evaporazione un gliceride neutro, di bellissimo aspetto bianco, che però all'analisi rivelò degli indici non concordanti con quelli della monopalmitina, ma sebbene di poco interiori a quelli della dipalmitina. Trattavasi certamente di una miscela di palmitine, come ne dava indizio anche il fatto che l'alcool stentava molto a sciogliere a caldo una porzione di essa.

Venne allora ripetuta un'altra prova con le stesse proporzioni relative di glicerina e di acido grasso, prolungando però il riscaldamento fino a completa scomparsa della glicerina impiegata. Per raggiungere ciò fu necessario di riscaldare a 240° per ben dieci ore. Per rimpiazzare poi la piccola quantità di glicerina inevitabilmente distillata durante un così prolungato riscaldamento, (per cui si sarebbe altimenti ottenuta una monopalmitina impura di di- o tripalmitina) ne venne aggiunta alla fine una piccola quantità (il 10 % della quantità iniziale), tornando poi a scaldare per due ore a 240°.

Il prodotto della reazione, completamente neutro, venne ripreso con etere anidro; quindi pesato, dopo evaporazione ed essicamento nel vuoto; alle determinazioni dell'indice di saponificazione e del numero di Hehner dette risultati concordanti con quelli richiesti da una monopalmitina [1]. Gr. 10,4 di glicerina e gr. 28,9 di ac. palmitico dettero gr. 35,1 di monopalmitina (teorico gr. 37,3), ossia un rendimento del 94,1 % del teorico.

Anche nel caso dei monogliceridi si giunge adunque a rendimenti quasi completi, tenendo pur presente il piccolo eccesso (10 %) di glicerina impiegata al disopra della quantità stechiometrica.

Nella preparazione della monopalmitina avevo però osservate, come ho già detto, delle circostanze singolari che meritavano di essere chiarite. Il fatto che la glicerina (1 molec.) e l'acido grasso (1 molec.) reagendo insieme danno origine ad un prodotto neutro senza che si sia consumata tutta la glicerina posta in reazione sta ad indicare che nelle prime fasi della reazione prendono pure origine la di- o la tripalmitina, ovvero entrambe queste.

Mi è sembrato perciò interessante di indagare sistematicamente se la formazione definitiva del monogliceride avviene realmente anche con

(1) La monopalmitina così ottenuta, per quanto ricristallizzata dall'etere e poi dall'alcool, aveva un p. di f. (62°,5) notevolmente più basso di quelli appartenenti all'α-monopalmitina (72°, Kraft, Guth) ed alla β-monopalmitina (74°, Grün), ottenute per via indiretta. (Vedi però le recentissime ricerche di Thieme, Journ. f. prakt. chem. *85*. 284, 1912).

Dei pochissimi AA. che hanno preparato monogliceridi elevati, per azione di un eccesso di glicerina sugli acidi grassi, soltanto il Quensell (loc. cit.) ha nettamente assegnato la costituzione disimmetrica ad un monogliceride ottenuto dall'acido stearolico e glicerina, fondandosi sull'identità del punto di fusione con quello del monogliceride preparato dall'α-monocloridrina e stearolato sodico.

È superfluo osservare come il paragone dei punti di fusione non offra la necessaria e sufficiente garanzia. Fra le monopalmitine α e β esiste, ad es., soltanto una differenza di due gradi nei punti di fusione e Grün e Theimer (Ber. *40*, 1793) hanno trovato che i monogliceridi, oltre le comuni irregolarità, soffrono col tempo notevoli alterazioni nei punti di fusione. Per affrontare tale questione non mancano del resto altri criteri; così, ad esempio, si potrebbe dal monogliceride preparare con cloruro di benzoile, il dibenzoilderivato che cristallizza bene ed ha p. di f. ben precisato (Kraft, Ber. *36*, 4343); sembra poi che l'ac. solforico concentrato mentre distacca gli acili in posizione α, lasci inalterato quello in posizione β (Grün e Theimer loc. cit.) e pare inoltre che l'isocianato di fenile trasformi in feniluretani soltanto i β-monogliceridi (Grün, Ber. *42*. 3755).

produzione intermedia del di- e trigliceride i quali poi retrogradano a mono- per opera della glicerina ancora presente.

Questa indagine presentava d'altronde interesse anche in linea generale potendo da essa derivare maggior luce sul modo di comportarsi degli ossidrili alcoolici della glicerina di fronte agli acidi grassi elevati e permettere quindi delle deduzioni sulle modalità ancora controverse con cui si esplica l'opposto processo della saponificazione dei gliceridi. Potevano inoltre dall'indagine stessa trarsi paragoni fra l'eterificazione diretta della glicerina, quale si effettua per opera del calore, e quella già abbastanza studiata che può svolgersi a temperatura ordinaria per azione di speciali fermenti.

II.

(In collaborazione con il dott. E. Garroni).

Vennero perciò eseguite delle eterificazioni dirette della glicerina rispettivamente con gli acidi oleico, palmitico e stearico, nei rapporti di una grammi-molecola di glicerina per una grammi-molecola di acido grasso, allo scopo di preparare i relativi monogliceridi.

Furono cioè compiute tante esperienze distinte, in ognuna delle quali si riscaldava la glicerina e l'acido grasso (una grammi-molecola di ognuno di essi), sempre nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, sospendendo la reazione a tempi variabili ma sempre crescenti.

Per stabilire la natura del gliceride formatosi potevano seguirsi poi due metodi di ricerca: uno diretto ed uno indiretto.

Secondo il primo occorreva di isolare il gliceride formatosi, liberandolo dalla glicerina e dall'acido non ancora combinati, e determinare quindi su di esso allo stato puro uno degli indici caratteristici. Tale metodo aveva con sè delle difficoltà pratiche nei principii della reazione, in cui si sarebbe dovuta separare una piccola quantità di gliceride dalla grande massa di acido ancora non combinato.

Adoperando invece il seguente metodo indiretto [1] si raggiungeva lo scopo con esattezza e con maggiore rapidità. Il prodotto della reazione, decantato accuratamente dall'eccesso di glicerina, (tale se-

[1] Vedi in proposito: Grün e Corelli, Zeitschr. f. angew. Chem. *25*, 667 (1912) ed Inaug. Dissertation von O. Corelli - Zurigo, 1909.

parazione poteva già ritenersi completa), veniva sciolto in etere solforico anidro. La soluzione eterea, dopo riposo, filtrata attraverso filtro spesso, era poi evaporata nel vuoto secco e continuato, al riparo dalla luce. Nel residuo dell'evaporazione (acido grasso-gliceride), si determinava anzitutto il numero di acidità, dal quale si deduceva la percentuale di gliceride formatosi; aggiungendo quindi un eccesso della soluzione titolata di potassa si provocava a caldo la saponificazione di quest'ultimo, precisandone così il numero di etere.

Confrontando quest'ultimo con i numeri d'etere teorici dei corrispondenti mono-, di- e trigliceridi si deduceva se il gliceride formatosi era o no una miscela.

In tal modo, in linea generale, ciò che era sufficiente per lo scopo propostomi, si riusciva a stabilire l'andamento dell'eterificazione della glicerina in funzione del tempo, senza precisare le quantità relative di mono-, di- e trigliceride che eventualmente si fossero trovate nel gliceride formatosi. La separazione quantitativa dei mono-, di- e trigliceridi fra loro offre infatti delle difficoltà ancora insormontabili. Uno dei mezzi che si presta forse con maggior successo ad un tentativo di separazione si basa sulla diversa solubilità in alcool etilico assoluto, di fronte al quale i trigliceridi da soli sono a temperatura ordinaria pochissimo solubili (salvo rare eccezioni, es.: triricinoleina), mentre si sciolgono i mono- ed i digliceridi. La separazione dei trigliceridi in tal modo, per l'influenze mutue di solubilità, può ritenersi però tutt'altro che quantitativa e quella dei mono- dai digliceridi resta finora praticamente impossibile specialmente dal lato quantitativo. Vedremo tuttavia più oltre come, basandosi appunto su di un esaurimento con alcool etilico, sia giunto a separare una notevole quantità di trigliceride da una miscela di mono-, di- e trigliceride.

Le esperienze di eterificazione della glicerina cogli acidi grassi su menzionati vennero compiute tutte entro palloncini Kjeldhal da 200 cmc. [1], usando la stessa disposizione dell'apparecchio sovra in-

[1] È necessario porro bene attenzione a ciò perchè le dimensioni del recipiente entro cui si effettua la reazione hanno grande influenza sulla velocità di quest'ultima. Bigogna infatti riflettere che la glicerina non è miscibile con gli acidi grassi superiori, per cui vengono a formarsi due strati e la superficie di contatto fra questi ha naturalmente grande riflesso sulla velocità di reazione.

dicato. Per il riscaldamento fu impiegato un bagno di olio di vaselina, il quale si conservò costantemente fra i limiti ditemperatura 215°-220°, temperatura prescelta per tutte le esperienze da me eseguite. La pressione si manteneva costante a 30-40 mm. per tutte le esperienze.

Allorchè nell'interno dell'apparecchio si era raggiunta tale rarefazione si immergeva il palloncino nel bagno di vasellina portato già alla temperatura suindicata. Trascorsa una determinata durata di riscaldamento, il palloncino veniva tolto dal bagno e lasciato raffreddare fin verso 70°-80° sempre alla pressione indicata, dopo di che il prodotto della reazione era sottoposto ai trattamenti sovra indicati.

I. — Acido oleico e glicerina.

Si impiegarono per tutte le esperienze gr. 13,8 di glicerina per gr. 42,3 di acido oleico, nei rapporti molecolari cioè di 1 : 1.

Riporto nella seguente tabella i risultati ottenuti in questa serie di esperienze; nella seconda colonna sono indicate le durate del riscaldamento; nella terza colonna le percentuali di acido oleico ancora non combinato e nella quarta il numero di etere del gliceride formatosi. Questo numero veniva molto facilmente calcolato nel modo seguente.

Si prenda ad esempio in considerazione una delle esperienze qui sotto indicate nella tabella I e precisamente l'esperienza n. 5. Gr. 5,466 di sostanza (acido grasso-gliceride) disciolti in alcool richiesero per la loro neutralizzazione cmc. 4,1 di soluzione alcoolica di KOH (titolo: gr. 0,0240 di KOH per cmc.) corrispondenti al 9,07 % di acido oleico. Alla soluzione così neutralizzata vennero aggiunti altri 50 cmc. della stessa soluzione titolata di KOH, provocando col riscaldamento la saponificazione del gliceride (90,93 %): furono per ciò adoperati cmc. 36,35 di KOH, cioè gr. 0.8724 di KOH. Questa quantità di KOH è stata consumata da gr. $5,466 \times \frac{90,93}{100} =$ gr. 4,97 di gliceride donde risulta che il gliceride esaminato ha il numero di etere = 175,5

TABELLA 1.

Pressione: 30-40 mm. Temperatura: 215°-220°

Numero esperienze	Durata riscaldamento	Acidità % in ac. oleico	Numero degli eteri
1	15′	76,25	157,2
2	30′	59,3	158,0
3	1 h	36,2	167,5
4	1,30	21,7	173,0
5	2,30	9,09	175,5
6	3,30	5,30	178,5
7	4,30	3,65	179,5
8	5,30	1,50	180,9
9	6,30	0,00	181,1
10	7,30	0,00	176,7

Per maggiore comprensione i risultati qui sopra esposti possono tradursi nei diagrammi seguenti. Il diagramma n. 1 riporta sull'ordinata le percentuali di gliceride formatosi nelle singole esperienze relativamente ai tempi riportati sull'ascissa. Si vede chiara-

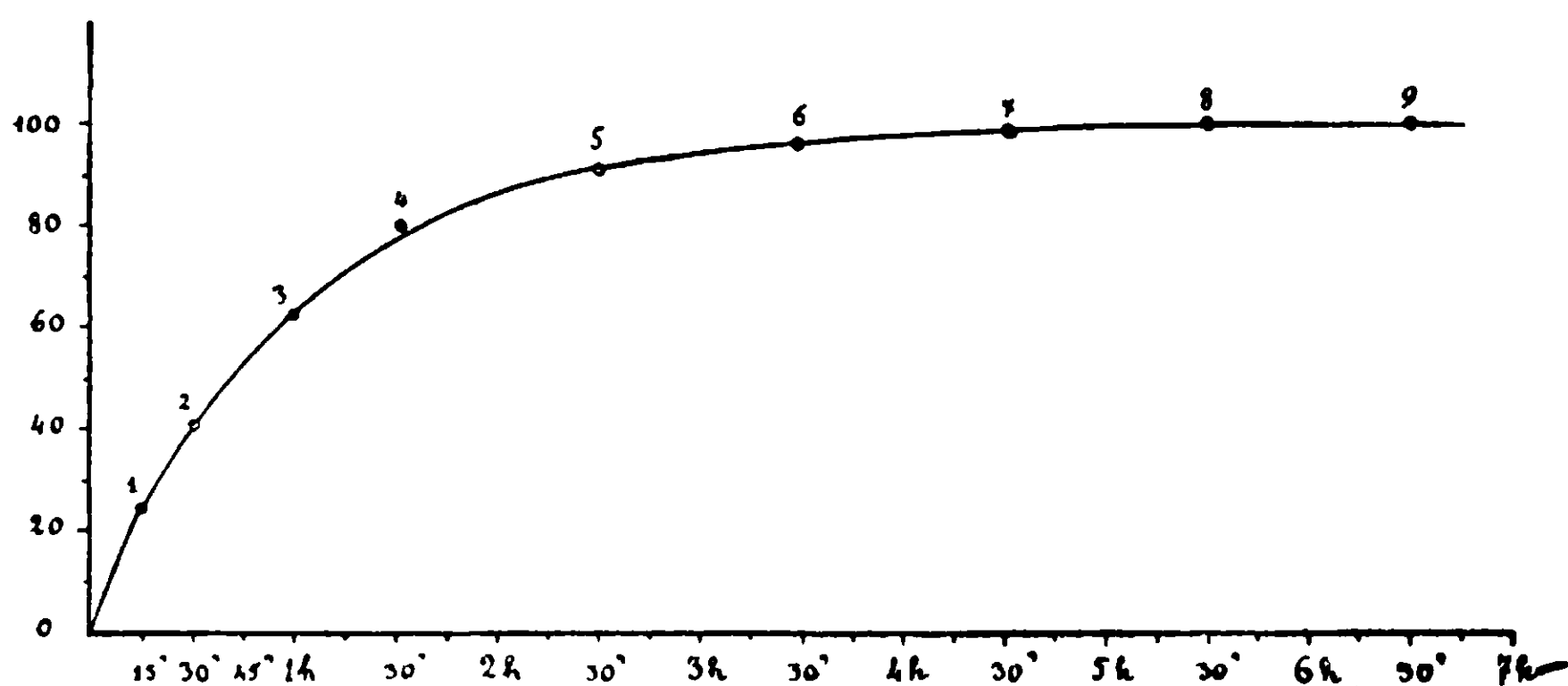



FIG. 1.

mente come la formazione del gliceride segue un decorso regolare e nelle condizioni in cui furono realizzate le esperienze sol-

tanto dopo circa sei ore si ha la combinazione totale dell'acido oleico.

Per quello che riguarda la natura del gliceride formatosi dobbiamo avere presenti i numeri di etere teorici delle tre oleine e cioè:

Monoleina	157,3
Dioleina	180,7
Trioleina	190,1

ed allora tenendo conto dei valori riferiti nell' ultima colonna possiamo costruire il diagramma seguente, riportando sull'ordinata i tre valori teorici e sull'ascissa le durate delle singole esperienze.

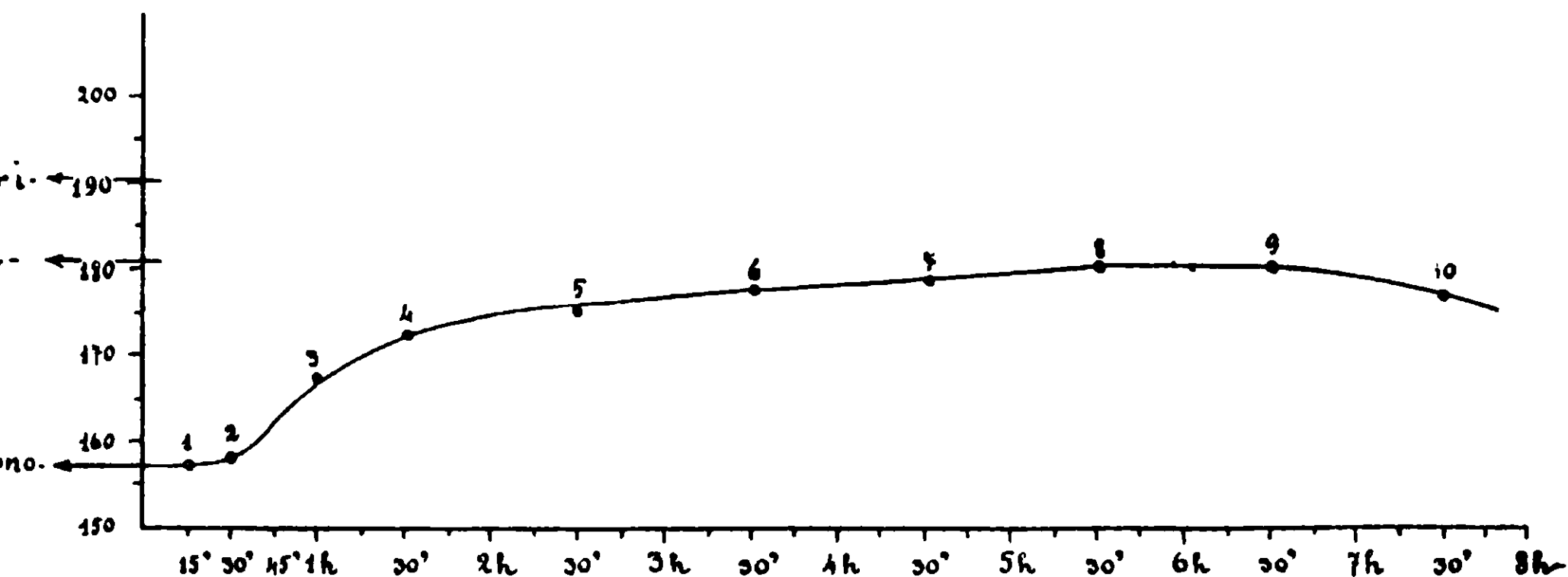



FIG. 2.

L'andamento della curva qui sopra disegnata mostra che sul principio dell'esperienza si ha unicamente formazione di monoleina, poi la curva sale fino a sorpassare, sebbene di poco, (esperienze n. 8 e 9) l'indice della dioleina, tornando quindi a decrescere lentamente verso la monoleina per opera della quantità di glicerina ancora eccedente. Le esperienze non furono prolungate fino a raggiungere la monoleina perchè per il problema propostomi interessava soltanto di conoscere il ramo ascendente della curva, essendo poi noto che tanto il tri- quanto il digliceride per azione della glicerina degradano a monogliceride. Questa degradazione risultava molto lenta nelle condizioni sperimentali da me prescelte come lo mostra la debole inclinazione che ha la curva nell'inizio della sua discesa; la qual cosa dipendeva dalla temperatura (215°-220°) non sufficientemente elevata per raggiungere rapidamente il monogliceride, tanto che sarebbero occorse nel caso speciale ancora molte ore di riscaldamento.

Dai dati riportati risulta che le oleine che prendono origine nelle condizioni sopra indicate sono delle miscele: restava a provare se fossero in queste presenti tutti e tre i varî tipi di oleine e cioè la mono-, di- e trioleina.

La presenza della monoleina è provata esaurientemente dal fatto che nella massima parte delle oleine ottenute, il numero di etere si mantiene inferiore a quello calcolato per la dioleina, e precisamente tra la mono- e la dioleina, salvo le due esperienze n. 8 e 9 in cui l'indice stesso sorpassa di pochissimo quello della dioleina.

Riguardo alla trioleina, della cui presenza si aveva continuamente accenno per il residuo oleoso insolubile che rimaneva nelle soluzioni alcooliche che si preparavano per l'analisi del gliceride, fu eseguita una speciale ricerca. A tale scopo l'oleina ottenuta nell'esperienza n. 7 venne in imbuto- separatore ripetutamente trattata a temperatura ordinaria con alcool etilico assoluto. Si ebbe in tal modo un notevole residuo oleoso (33 $^0/_0$ in peso dell'oleina originaria), perfettamente neutro, che convenientemente seccato, fu sottoposto all'analisi:

	Trovato	Calcolato per la trioleina
Numero d'etere	189,5	190,1
Numero di iodio	85,7	86,1

Resta con ciò provato che la copiosa porzione lasciata indisciolta dall'alcool nella miscela n. 7 (avente un numero d'etere inferiore anche a quello della dioleina) era realmente costituita da trioleina, la cui presenza si palesò anche (n. 5 e 6) in alcune esperienze precedenti e specialmente in quelle 5 e 6.

Non era possibile spingere più oltre le indagini dirette a stabilire nettamente se nel prodotto della reazione fosse presente anche la dioleina giacchè la separazione del trigliceride con alcool non presenta, come si è detto, sicurezza dal lato quantitativo. Tuttavia per la miscela esaminata N. 7, dopo la separazione del 33 $^0/_0$ di trioleina, si calcola che il rimanente gliceride, scioltosi nell'alcool, aveva il numero d'etere 175,4 il quale parla molto in favore della presenza della dioleina (teorici: monoleina 157,3 e dioleina 180,7).

Bisogna pure riflettere che l'esperienza ha dimostrato che nell'inizio della reazione formasi solo monoleina ed ha nettamente svelato la

presenza della trioleina nelle prove successive; sarebbe perciò del tutto illogico supporre che si formino direttamente monoleina e trioleina e non dioleina. L'insieme dei fatti porta a ritenere che si formano direttamente e gradualmente tutte tre le specie di oleine (mono-di-tri).

II. — Acido palmitico-glicerina.

Si impiegarono per tutte le esperienze gr. 9,2 di glicerina per gr. 25,6 di acido palmitico, cioè nei rapporti molecolari 1 : 1.

Riporto nella seguente tabella i risultati ottenuti in questa serie di esperienze.

Tabella II.

Pressione: 30-40 mm. Temperatura: 215°-220°

Numero esperienze	Durata riscaldamento	Acidità % in ac. palmitico	Numero degli eteri
1	15′	70,0	170,0
2	30′	48,8	170,8
3	1h	27,7	182,0
4	1,30	14,3	185,5
5	2,30	1,7	190,1
6	3,30	0,3	189,2
7	4,30	0,0	187,5
8	5,30	0,0	186,0

Nel diagramma n. 3 qui sotto disegnato trovansi riportate sull'ordinata le percentuali di palmitina formatasi, in rapporto ai tempi segnati sull'ascissa. Dopo circa 4 ore l'acido palmitico era entrato totalmente in combinazione.

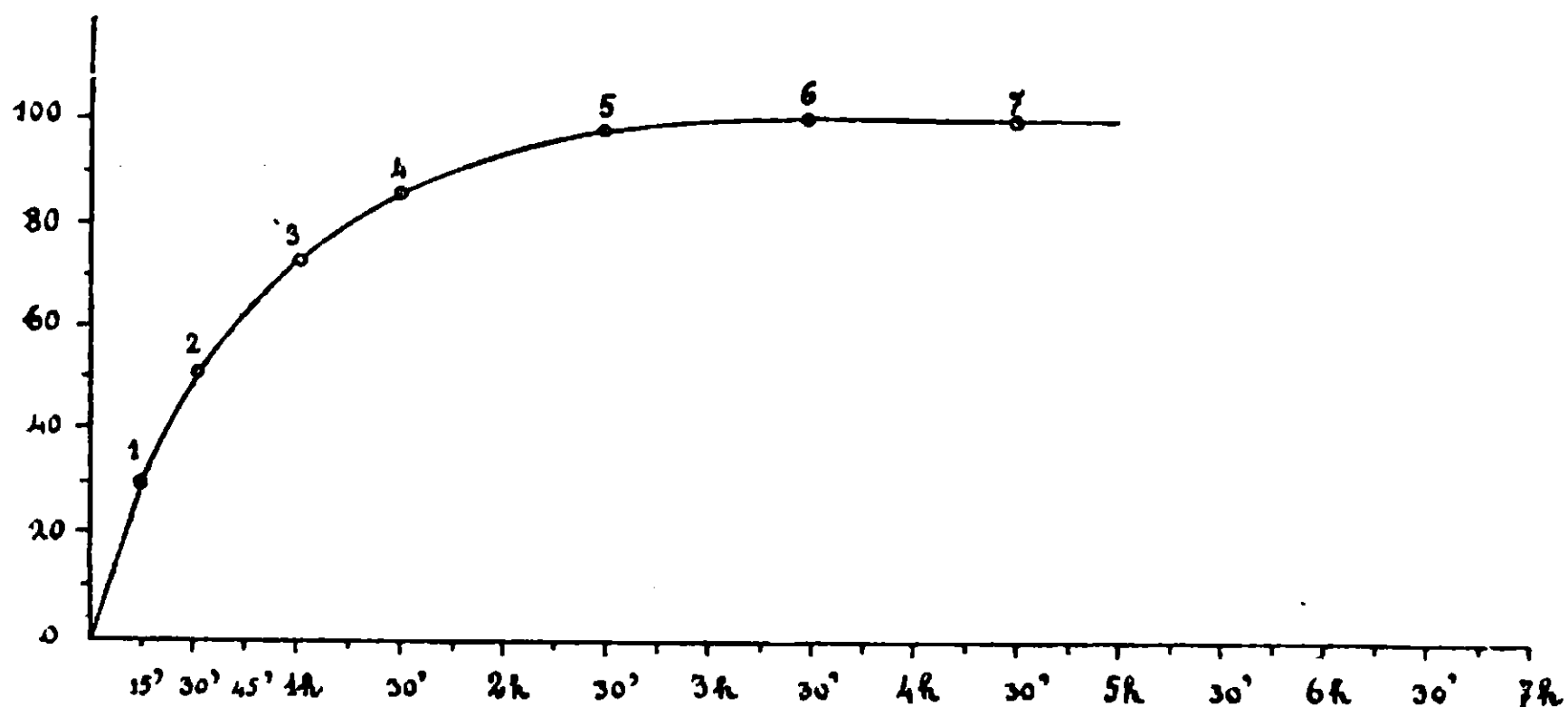



FIG. 3.

Per quanto riguarda la natura del gliceride formatosi (mono-, di-, tripalmitina) conviene tener presenti i numeri d'etere teorici delle tre palmitine e cioè:

Monopalmitina . . .	169,7
Dipalmitina.	197,2
Tripalmitina	208,4

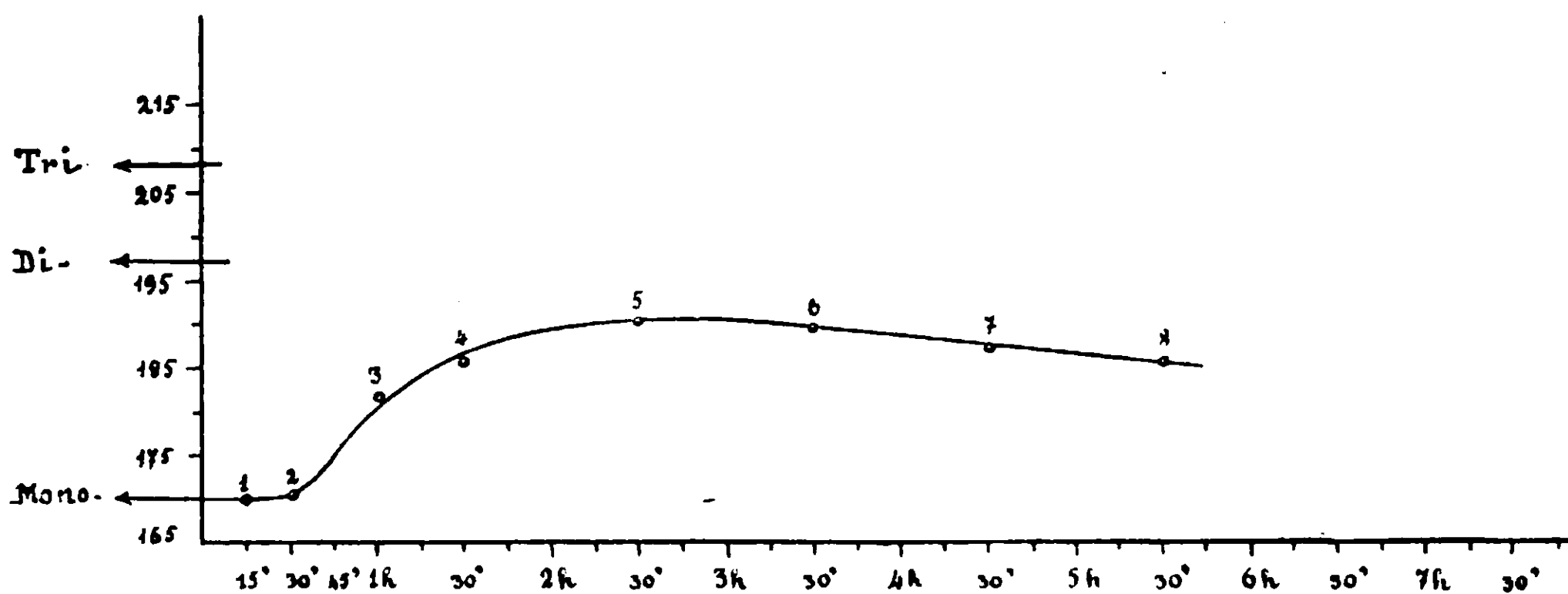



FIG. 4.

In base a tali valori teorici si può costruire il diagramma fig. 4 ove sono riportati i dati già indicati nella tabella II (ultima colonna).

Il prodotto della reazione n. 5, ben secco e polverizzato, fu ri-

petute volte esaurito con alcool etilico assoluto [1]. Il residuo così ottenuto fu ricristallizzato due volte, sciogliendolo a caldo in molto alcool; aveva reazione neutra e fondeva a 64°,8 (tripalmitina p. di f. 65°,1); ne fu determinato il numero d'etere:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per tripalmitina
Numero d'etere	207,3	207,1	208,4

da che deducesi la presenza della tripalmitina nel prodotto n. 5, il cui numero di etere non giungeva nemmeno a quello della dipalmitina.

III. — Acido stearico-glicerina.

Si impiegarono per tutte le esperienze gr. 9,2 di glicerina e gr. 28,4 di acido stearico, cioè nei rapporti molecolari di 1 : 1.

Nella tabella n. 3 sono riportati i risultati ottenuti.

Tabella III.

Pressione: 30-40 mm. Temperatura: 215°-220

Numero esperienze	Durata riscaldamento	Acidità % in ac. stearico	Numero degli eteri
1	15′	74,3	166,4
2	30′	51,2	170,6
3	1 h	29,1	173,9
4	1,30	16,0	176,7
5	2,30	6,9	180,3
6	3,30	3,3	179,0
7	4,30	1,0	175,0
8	5,30	0,0	173,2

[1] Chittenden e Smith (loc. cit.) hanno trovato per le singole palmitine le seguenti solubilità in 100 p. di alcool assoluto (temp. = 20°-21°):

Monopalmitina	4,135
Dipalmitina	0,209
Tripalmitina	0,005

Nel diagramma fig. 5 sono riportate sull'ordinata le percentuali di stearina formatasi in rapporto ai tempi indicati sull'ascissa. Dopo circa 5 ore l'acido stearico si era completamento combinato.

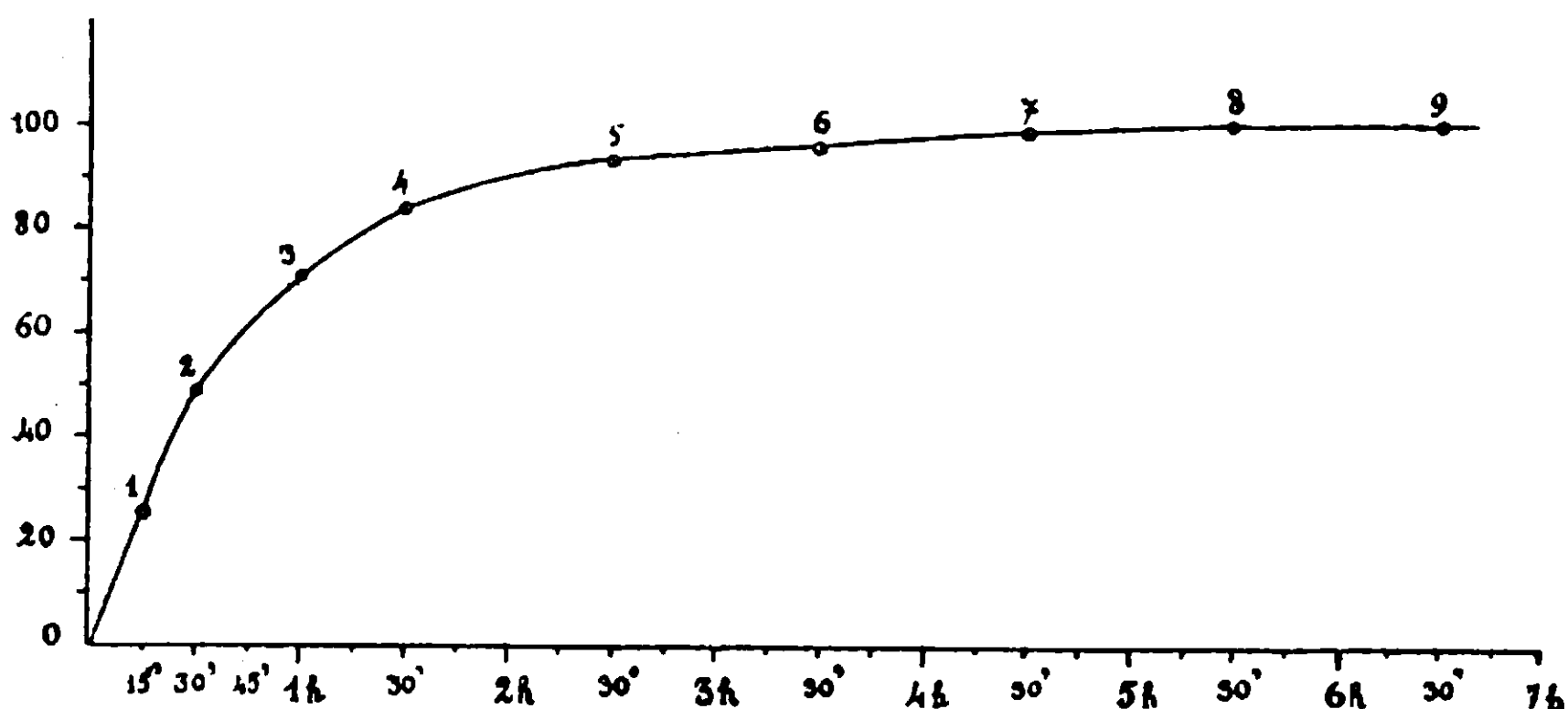



Fig. 5.

In riguardo alla natura del gliceride formatosi (mono-, di- e tristearina) bisogna tener presenti i numeri d'etere teorici delle tre stearine e cioè:

Monostearina	156,4
Distearina	179,5
Tristearina	188,8

Segnando questi valori teorici sull'ordinata si può con i dati che trovansi nella sovrastante tabella III (ultima colonna) costruire la curva disegnata nel diagramma seguente

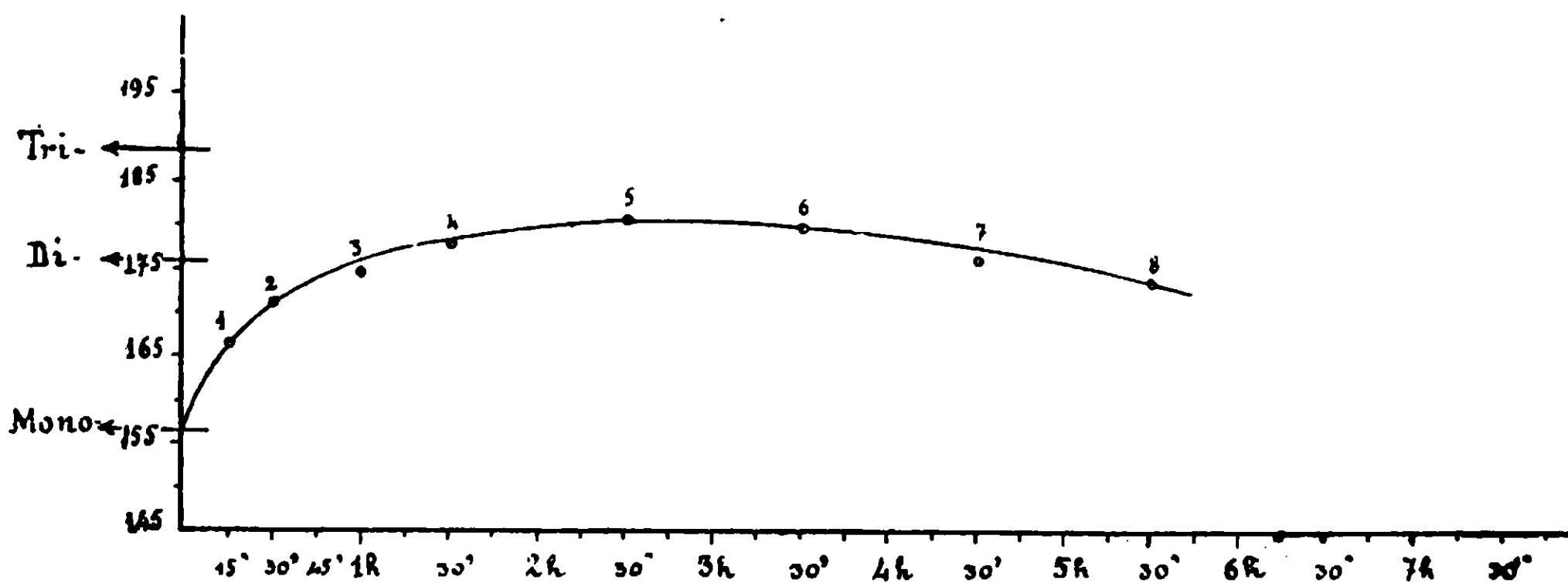



Fig. 6.

La presenza della tristearina nei prodotti ottenuti nelle prove n. 5 e 6 è stata egualmente svelata mediante l'analisi del residuo rimasto dopo il trattamento con alcool assoluto.

Dai risultati esposti nell'ultima parte di questa Nota ed ottenuti nella eterificazione diretta della glicerina con gli acidi palmitico, oleico e stearico, possono trarsi le seguenti conclusioni:

1) Nelle condizioni sperimentali da me seguite l'acido palmitico appare fra i tre acidi quello che si combina con maggiore velocità colla glicerina; segue poi l'acido stearico ed infine l'acido oleico, per quanto non sia possibile dedurre confronti sicuri fra le velocità di combinazione dei tre acidi, sovrattutto per il fatto che trattasi di sistemi eterogenei (glicerina-acido grasso).

2) Circa l'andamento della eterificazione risulta una notevole uniformità di comportamento fra i tre acidi grassi presi in considerazione.

Paragonando le tre curve (riportate nei diagrammi 2-4-6) si osserva:

a) che per l'acido palmitico e per l'acido oleico durante la prima mezz'ora di riscaldamento si rimane stazionari ai relativi monogliceridi (monopalmitina e monoleina); mentre per l'acido stearico la curva accenna a salire fin dall'inizio al di sopra dell'indice della monostearina.

b) nel caso dell'acido stearico ed oleico la curva sale sorpassando di pochissimo i valori dei relativi digliceridi; per l'acido palmitico la curva rimane invece sempre al di sotto dei valori del digliceride. Ciò è probabilmente in relazione con la maggiore velocità con cui l'acido palmitico si combina con la glicerina in confronto degli altri due acidi.

c) le tre curve accennano a decrescere verso i valori del monogliceride soltanto quando tutto l'acido è entrato in combinazione (la curva relativa all'acido stearico comincia però a decrescere con una acidità del 3,3 %).

In linea generale può quindi asserirsi che tutte le volte che si riscalda la glicerina con uno degli acidi grassi menzionati, nei rapporti molecolari 1 : 1, si formano miscele di mono-, di- e trigliceride ed il monogliceride che infine risulta è quindi in gran parte prodotto della degradazione operata dalla glicerina sul di- e trigliceride.

Questo risultato trova perfetto riscontro in quanto avviene nella sintesi dei gliceridi per opera dei fermenti, giacchè è stato dimostrato

che anche in questo caso ([1]), ponendo insieme glicerina ed acido grasso, formasi una miscela di mono-, di- e trigliceride, e fa inoltre ritenere molto verosimile che anche l'opposto processo della saponificazione dei gliceridi debba realmente verificarsi per gradi.

A conferma dei risultati su esposti mi riserbo in una prossima Nota di riferire intorno ad analoghe ricerche che sto compiendo circa l'eterificazione della glicerina (una molec.-grammo) con gli acidi grassi su menzionati (tre molec.-grammo), nei rapporti cioè che non conducono più alla formazione di un monogliceride ma sebbene di un trigliceride.

Equilibri nei sistemi quaternari.
V — Miscele quaternarie completamente isomorfe ([2]).
Nota di N. PARRAVANO.

Per studiare i fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari si innalza una perpendicolare su ogni punto del triangolo delle concentrazioni, e su questa si riportano due segmenti proporzionali l'uno al valore ζ_s e l'altro al valore ζ_l del miscuglio rappresentato dal punto: si vengono cosi a generare le due superficie ζ, dalla posizione reciproca e dalle caratteristiche delle quali si deduce l'andamento della cristallizzazione.

Analogamente dovrebbe operarsi per i sistemi quaternari. Però mentre la rappresentazione di un sistema ternario può farsi nel piano a mezzo di un triangolo su cui è possibile innalzare perpendicolari le quali vengono ad interessare lo spazio a tre dimensioni, per un sistema quaternario invece la rappresentazione deve farsi a mezzo di un tetraedro, e quindi nello spazio, e innalzare ordinate nei punti del tetraedro è materialmente impossibile perchè si viene ad interessare lo spazio a quattro dimensioni. Malgrado ciò a mezzo dell'astrazione matematica si può sempre immaginare di tracciare queste

([1]) Vedi fra l'altre le recenti ed interessanti ricerche del Krausz (Zeitschr. f. angew. *24*, 829 (1911) sulla eterificazione della glicerina con acido oleico per opera del fermento ricavato dai semi di ricino.

([2]) Per le note precedenti vedi Gazz. chim. it. *41* II 654 (1911); id. *42* I 113 (1912); id. *42* I 323 (1912); id. *42* I 630 (1912).

ordinate, e quindi si può trattare dei fenomeni di cristallizzazione nei sistemi quaternari senza materialmente tirare le dette perpendicolari.

Perciò in questa discussione mi servirò delle dottrine della geometria a quattro dimensioni. Però i fenomeni che si verificano nella cristallizzazione li descriverò sempre nel tetraedro delle concentrazioni.

Nei sistemi ternari il diagramma di fusione si può descrivere innalzando su ogni punto del triangolo delle concentrazioni perpendicolari rappresentanti le temperature dell'inizio e della fine della solidificazione; per fare lo stesso nei sistemi quaternari si dovrebbe uscire dallo spazio nostro per portarsi in quello a quattro dimensioni: per questo mi limiterò sempre a discutere a mezzo di isoterme descritte nel tetraedro.

Se su ogni punto del tetraedro delle concentrazioni si elevano delle perpendicolari al nostro spazio nello spazio a quattro dimensioni — che d'ora innanzi chiamerò ***distesa*** per distinguerlo dallo spazio a tre dimensioni che chiamerò senz'altro ***spazio*** —, e su queste perpendicolari, a partire dal loro piede, si riportano due segmenti corrispondenti l'uno al valore della funzione ζ_s del miscuglio rappresentato dal piede stesso, e l'altro al valore della funzione ζ_l dello stesso miscuglio, si ottengono due ipersuperficie, l'una individuante i valori ζ_s, l'altra i valori ζ_l di tutti i miscugli del sistema.

L' ipersuperficie ζ_s e l' ipersuperficie ζ_l si presenteranno in ogni punto convesse, e volgeranno la convessità al nostro spazio, se — come facciamo l'ipotesi — i miscugli non presentano lacune di miscibilità nè allo stato solido, nè allo stato liquido.

Infatti supponiamo, per esempio, che l' ipersuperficie ζ_s non si presenti costantemente convessa verso il nostro spazio; allora, se immaginiamo di tirare per un punto qualsiasi di questa ipersuperficie uno spazio tangente, ed immaginiamo di far muovere in tutti i sensi questo spazio inviluppando via via la nostra ipersuperficie, giungerà un momento in cui lo spazio tangente non toccherà più in un sol punto l'ipersuperficie, ma, nel caso più favorevole, la toccherà in due. Se ora facciamo muovere lo spazio mantenendolo costantemente tangente in due punti alla ipersuperficie, esso descriverà sopra questa — a mezzo di ciascun punto di contatto — due falde di una stessa superficie le quali si andranno a raccordare lungo tutta una linea, che è precisamente la linea limite lungo la quale i punti di contatto

dello spazio colla ipersuperficie vanno a coincidere, ed oltre la quale lo spazio torna ad essere tangente in un sol punto alla ipersuperficie.

I due punti di contatto che lo spazio può avere con la ipersuperficie in una data posizione li chiamerò punti coniugati. Essi individuano una retta tangente alla ipersuperficie in due punti — che dirò retta di coniugazione — la quale, nel movimento dello spazio, va via via spostandosi nella distesa e descrive così una superficie rigata, o *congruenza* di rette, che, toccando l'ipersuperficie ζ_s lungo la superficie di contatto della stessa ζ_s descritta nel movimento dello spazio che la tocca in due punti, si trova ad occupare la posizione più bassa verso lo spazio nostro, e viene così ad individuare, dentro la proiezione di questa superficie nel tetraedro delle concentrazioni, equilibri stabili. E questo per ragioni analoghe a quelle per cui la superficie binodale, nei sistemi ternari, individua equilibri stabili entro la linea binodale.

Quindi un miscuglio quaternario rappresentato da un punto compreso entro la proiezione, nel tetraedro, della superficie descritta dallo spazio tangente in due punti alla ipersuperficie ζ_s, esisterà stabilmente allo stato solido solo scisso in due fasi individuate dalle proiezioni, nel tetraedro delle concentrazioni, dei punti coniugati appartenenti alla retta di coniugazione di cui la proiezione, nello spazio nostro, passa per il punto rappresentante il miscuglio in esame.

Ritornerò su questo argomento quando tratterò dei sistemi quaternari con lacune di miscibilità, e allora vedremo che le lacune possono presentarsi sotto forma differente da quella qui accennata. Per ora mi basta di avere assodato che, quando non si presentano lacune di miscibilità, le ipersuperficie ζ sono costantemente convesse, e volgono la loro convessità sempre verso lo spazio nostro nel quale tracciamo il tetraedro delle concentrazioni.

Le due ipersuperficie ζ sono limitate nella distesa dai quattro spazi contenenti le superficie ζ dei quattro sistemi ternari costituenti il quaternario; anzi queste superficie non sono altro che le intersezioni delle ipersuperficie ζ con gli spazi medesimi. I detti quattro spazi, alla loro volta, si tagliano a due a due nei sei piani contenenti le linee ζ dei sei sistemi binari costituenti il quaternario, e le linee ζ stesse sono le intersezioni delle ipersuperficie ζ con i piani suddetti. I sei piani poi si intersecano alla loro volta tre a tre lungo quattro rette

su cui trovansi i punti individuanti i valori ζ dei quattro componenti del sistema. Questi punti sono le intersezioni delle ipersuperficie ζ con le rette medesime.

Da quanto precede si vede che, per rappresentare a mezzo di ordinate i valori di ζ di tutti i possibili miscugli quaternari, è necessario ricorrere allo spazio a quattro dimensioni, e che, così facendo, anche la rappresentazione dei valori ζ dei miscugli appartenenti ai sistemi ternari avviene fuori del nostro spazio. Ciò non deve maravigliare. Infatti, quando si trattava della rappresentazione dei valori ζ di un sistema ternario considerato a sè, era necessario elevare delle ordinate al piano di rappresentazione del sistema ternario, e quindi anche i valori ζ dei miscugli binari venivano a trovarsi nello spazio, e precisamente in piani normali al piano in cui sistemi binari erano rappresentati. Per ottenere le curve ζ dei sistemi binari nel piano ove essi erano rappresentati occorreva allora eseguire una rotazione di 90^0 dei piani contenenti i valori di ζ dei sistemi binari stessi, attorno alla retta sulla quale era rappresentato ciascuno dei detti sistemi.

È ovvio quindi che la rappresentazione dei valori ζ dei sistemi ternari appartenenti a sistemi quaternari avvenga in spazi normali allo spazio nostro intersecantisi con questo lungo i piani di rappresentazione dei sistemi ternari medesimi, e che, per potersi avere le superficie ζ dei sistemi ternari nello spazio nostro, necessiti una rotazione dello spazio che le contengono di 90^0 intorno ai piani in cui sono rappresentati i diversi sistemi ternari componenti il quaternario. Questa rotazione ha per effetto di portare a coincidere gli spazi in cui sono tracciate le superficie ζ con lo spazio nostro, ed i piani contenenti le superficie ζ vengono allora ad avere come base, nello spazio nostro, i triangoli su cui sono rappresentati i sistemi ternari.

Ammesse valide anche per i sistemi quaternari le relazioni [1]:

$$\frac{\partial \zeta_s}{\partial t} = -\eta_s \quad e \quad \frac{\partial \zeta_l}{\partial t} = -\eta_l$$

ove η_s ed η_l sono rispettivamente l'entropia dei singoli miscugli allo stato solido ed allo stato liquido, se ne deduce che le due ipersuperficie ζ per aumento di temperatura modificano forma e posizione, pur mantenendosi costantemente convesse verso lo spazio ordinario

[1] Schreinemakers - Zeit. Phys. Ch. *50* 171 (1905).

quando non si presentano lacune di miscibilità, e si abbassano verso il nostro spazio, la ζ_l più rapidamente della ζ_s.

Quando l'ipersuperficie ζ_s giace tutta al di sotto della ipersuperficie ζ_l, e cioè ogni punto della ipersuperficie ζ_s dista dallo spazio nostro meno di quel che non disti il punto della ipersuperficie ζ_l determinato dalla intersezione di questa ipersuperficie con la ordinata allo spazio nostro passante per il punto considerato della ipersuperficie ζ_l, ogni miscuglio esiste stabilmente allo stato solido.

Per aumento di temperatura le due ipersuperficie vanno abbassandosi; però siccome l'ipersuperficie ζ_l si abbassa più rapidamente della ipersuperficie ζ_s, giungerà un momento in cui le due ipersuperficie si toccheranno, e quindi, dopo essersi reciprocamente tagliate per un certo intervallo di temperatura, col successivo aumentare di questa le loro reciproche posizioni risulteranno invertite, e cioè la ipersuperficie ζ_l si troverà tutta al di sotto della ipersuperficie ζ_s. In tal caso non esistono stabilmente altro che miscugli allo stato liquido.

Quando le due ipersuperficie si tagliano è possibile tirare uno spazio tangente comune alle due ipersuperficie. Questo spazio toccherà le due ipersuperficie ciascuna in un punto. Per questi due punti è sempre possibile tirare una retta che risulterà in tal modo tangente ad entrambe le ipersuperficie e che dirò retta di coniugazione: i punti che individuano questa li chiamerò punti coniugati.

Muovendosi lo spazio tangente comune alle due ipersuperficie ζ in modo da mantenersi costantemente tangente ad esse, la retta di coniugazione va descrivendo una congruenza di rette, mentre i punti coniugati di contatto descrivono, ognuno sulla ipersuperficie ove si trova, una superficie. Chiamerò superficie di solido quella descritta sulla ipersuperficie ζ_s, e superficie di liquido quella sulla ipersuperficie ζ_l.

Essendo la posizione più bassa verso lo spazio ordinario occupata dalla congruenza di rette, la proiezione di questa congruenza nel tetraedro delle concentrazioni individua, entro il campo compreso fra le proiezioni della superficie di liquido e quella di solido, equilibri stabili, ed ogni miscuglio rappresentato da un punto di questo campo esisterà stabilmente scisso in una fase liquida ed una solida individuate dalle proiezioni nel tetraedro delle concentrazioni dei punti coniugati appartenenti alla retta di coniugazione, di cui la pro-

iezione nel tetraedro stesso passa per il punto rappresentante il miscuglio in esame.

A seconda dei punti in cui, per innalzamento di temperatura, avvengono il primo e l'ultimo contatto delle ipersuperficie ζ, ed a seconda che le superficie di solido e le corrispondenti di liquido si mantengono, durante tutto l'intervallo di temperatura necessario a che le ipersuperficie ζ si scambino la loro reciproca posizione, costituite di una sola falda o si dividano per qualche tempo in due, possono ottenersi i seguenti quattro tipi caratteristici.

Tipo I. — Il primo contatto fra le ipersuperficie ζ avviene sulla ordinata di un vertice del tetraedro, e l'ultimo contatto avviene pure in corrispondenza dell'ordinata di un altro vertice del tetraedro stesso. Le due superficie di liquido e di solido non si presentano mai costituite da due falde.

Tipo II. — Il primo contatto delle due ipersuperficie ζ avviene sull'ordinata corrispondente ad un punto interno qualsiasi del tetraedro, e l'ultimo avviene sulla ordinata corrispondente ad un vertice del tetraedro stesso. Le falde di cui possono risultare costituite le superficie di solido e di liquido non vanno mai avvicinandosi fra loro.

Tipo III. — Il primo contatto delle due ipersuperfieie ζ avviene in un punto corrispondente alla ordinata di un vertice del tetraedro, e l'ultimo contatto avviene sulla ordinata corrispondente ad un punto interno del tetraedro. Le falde di cui possono risultare costituite le superficie di solido e di liquido vanno avvicinandosi reciprocamente fino a toccarsi sugli spigoli o sulle facce del tetraedro.

Tipo IV. — Il primo contatto delle due superficie ζ avviene sulla ordinata corrispondente ad un vertice del tetraedro, e l'ultimo sulla ordinata corrispondente ad un altro vertice del tetraedro stesso. Le superficie di solido e di liquido, in un certo intervallo di temperatura, si presentano costituite di due falde, che, per aumento della temperatura, si vanno avvicinando fra loro fino a toccarsi in un punto interno del tetraedro.

Chiamerò in seguito, quando non è possibile confusione, superficie di solido, superficie di liquido, retta di coniugazione, punti coniugati le proiezioni degli stessi nel tetraedro delle concentrazioni. Le intersezioni delle proiezioni della superficie di liquido e di quella

di solido con le facce del tetraedro le segnerò rispettivamente con linea continua e con linea punteggiata. Indicherò con ζ_s (ABC), ζ_s (ABD) ecc. le superficie ζ_s intersezioni della ipersuperficie ζ_s con gli spazi corrispondenti ai sistemi ternari ABC, ABD ecc. (vedi fig. 1), e indicherò con ζ_l (ABC), ζ_l (ABD) ecc. le corrispondenti superficie ζ_l. Chiamerò ζ_s (AB), ζ_s (AC) ecc. le curve ζ_s intersezioni della ipersuperficie ζ_s con i piani corrispondenti ai sistemi binari AB, AC ecc., e con ζ_l (AB), ζ_l (AC) ecc. le corrispondenti curve ζ_l. In generale indicherò con ζ_s e ζ_l seguito da una lettera posta fra parentesi il punto della ordinata, passante per il punto del tetraedro individuato con la stessa lettera, il quale rappresenta rispettivamente il valore della funzione ζ_s e della funzione ζ_l del miscuglio rappresentato dal punto stesso.

Ammetterò sempre che i punti di fusione dei quattro componenti A, B, C, D si succedano in senso decrescente da A a D.

Fatte queste necessarie premesse, passo ora allo studio dei singoli tipi dianzi enunciati. Dei tipi II e III descriverò di ognuno un solo caso che valga a metterne in rilievo le caratteristiche.

Tipo I.

Prendiamo a considerare il nostro sistema ad una temperatura tanto bassa che non siano possibili stabilmente altro che miscugli solidi. In queste condizioni la ipersuperficie ζ_s giace tutta al di sotto della ipersuperficie ζ_l.

Innalzando la temperatura, le due ipersuperficie vanno abbassandosi verso lo spazio ordinario, e, come si è visto, vanno avvicinandosi, finchè si arriva ad un punto in cui l'ipersuperficie ζ_l tocca la ipersuperficie ζ_s. Per le ipotesi fatte, il primo contatto delle dette ipersuperficie dovrà avvenire, nel tipo di cui si tratta, sulla ordinata per un vertice del tetraedro. Avendo supposto che D abbia il punto di fusione più basso, il primo contatto deve avvenire precisamente sopra la ordinata per D.

Per successivo innalzamento di temperatura l'ipersuperficie ζ_l passa, nelle vicinanze di D, al disotto dell'ipersuperficie ζ_s, ed allora è possibile tirare uno spazio tangente comune alle due ipersuperficie ζ, spazio il quale, muovendosi, andrà via via generando la congruenza

di rette dianzi indicata, qualora nel movimento si mantenga costantemente tangente alle due ipersuperficie ζ.

Questa congruenza — di cui la proiezione nel tetraedro delle concentrazioni individua equilibri stabili fra le proiezioni delle superficie di contatto di essa con le ipersuperficie ζ — la dirò congruenza di regola, come fu chiamata superficie di regola la superficie rigata ad essa analoga incontrata nella discussione dei sistemi ternari.

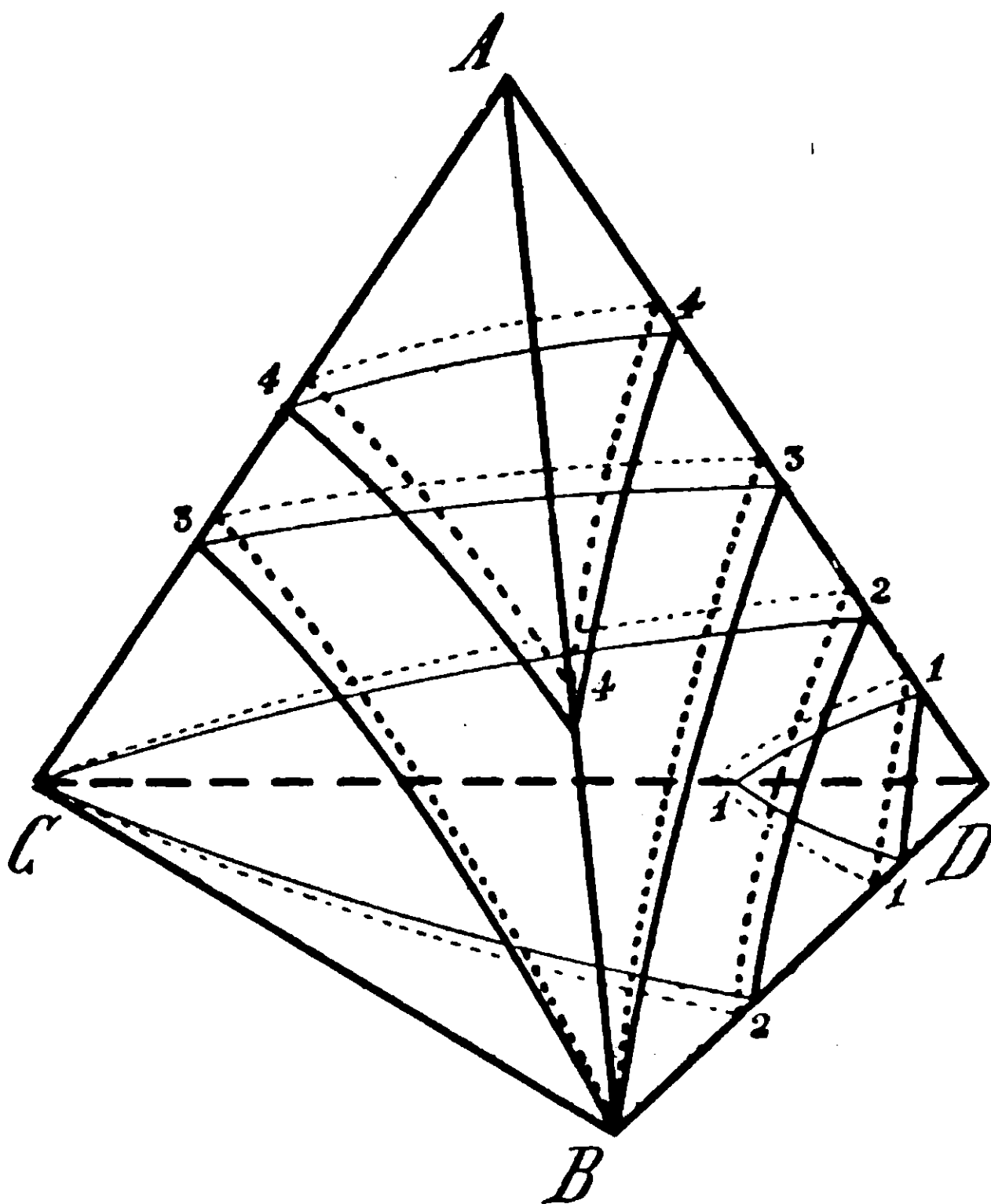



Fig. 1

In questo caso la superficie di liquido, nel tetraedro delle concentrazioni, è costituita da una falda terminante sulle facce del tetraedro concorrenti in D, ed è avvolta, per così dire, dalla superficie di solido che occupa nel tetraedro una posizione più vicina alla faccia del tetraedro opposta a D.

La superficie di liquido e quella di solido sono simili a quelle segnate col numero 1 nella fig. 1.

Fra i punti delle due superficie, come si sa, esiste una corrispondenza univoca, e le rette congiungenti i punti corrispondenti sono le rette di coniugazione che formano una congruenza nello spazio ordinario.

Il tetraedro resta in tal modo diviso in tre zone: la zona nei pressi di D, limitata dalle facce del tetraedro concorrenti in D e dalla superficie di liquido, ove i miscugli compresivi esistono allo stato stabile costituiti di un unico liquido omogeneo; la zona dei miscugli eterogenei limitata anche essa dalle facce del tetraedro concorrenti in D, ove ogni miscuglio ivi compreso esiste allo stato stabile scisso in due fasi, una liquida ed una solida, di cui le composizioni sono date dai punti coniugati individuati dalla intersezione della retta di coniugazione passante per il punto che rappresenta il miscuglio stesso e le due superficie di solido e di liquido; la zona rimanente del tetraedro nella quale ogni miscuglio che vi è compreso esiste allo stato stabile costituito di un solo solido.

Aumentando la temperatura, la zona dei miscugli eterogenei va via via spostandosi nell'interno del tetraedro, in modo da allontanarsi sempre più da D. Giunti alla temperatura di fusione di C, la zona dei miscugli eterogenei, o zona eterogenea — come senz'altro la chiamerò in seguito — deve assumere forma e posizione simili a quelle segnate con l'indice 2 in fig. 1, e cioè le due superficie di solido e di liquido debbono avere in C un punto comune. Ciò significa che sulla ordinata per C le due ipersuperficie ζ debbono toccarsi, e quindi il punto di contatto con la ipersuperficie ζ_1 dello spazio tangente comune alle due ipersuperficie deve essere andato a coincidere col punto di contatto della ipersuperficie ζ_s con lo spazio stesso.

Per successivo aumento di temperatura la zona eterogenea si allontana da D e da C, finchè, alla temperatura di fusione di B, prende una posizione simile a quella segnata con l'indice 3, ove, come si vede, le due superficie di solido e di liquido hanno in B un punto comune, e in seguito si allontana anche da B portandosi con movimento continuo verso A dove va a scomparire, perchè in A scompaiono contemporaneamente la superficie di solido e quella di liquido al punto di fusione di A.

Fenomeni di solidificazione. — Nella solidificazione dobbiamo prendere a considerare l'unico caso possibile, date le ipotesi premesse, e cioè che dalla massa fusa si depositi un unico cristallo misto.

In generale il cristallo misto che si separa sarà costituito da tutti e quattro i componenti, e la sua composizione centesimale si potrà rappresentare con $A_x\ B_y\ C_z\ D_{100-x-y-z}$. Può avvenire però che dal liquido si separi un cristallo misto nel quale la percentuale di uno degli elementi sia zero, e cioè può darsi che o x, o y, o z siano zero, od anche che la loro somma sia eguale a cento. In questo caso il cristallo misto che si separa è ternario; esso quindi — siccome noi qui supponiamo miscibilità completa allo stato solido fra i componenti — non può depositarsi che da un liquido ternario, ed il miscuglio in esame risulta rappresentato da un punto sulla faccia del tetraedro opposta al vertice che rappresenta il componente di cui la percentale nel cristallo misto depositantesi è zero.

Se invece è zero la percentuale di due componenti, il cristallo misto che si depone è binario e deve perciò prendere origine da un liquido binario; il miscuglio in esame è allora rappresentato da un punto di uno degli spigoli del tetraedro.

Infine può darsi il caso che la percentuale di tre elementi sia zero, ed allora il solido che si separa non è più un cristallo misto, ma uno dei componenti puro, ed il liquido da cui si separa è il componente medesimo allo stato fuso.

Distinguerò, al solito, la *solidificazione di prima specie* quando la velocità di trasformazione dei cristalli che si depositano è infinitamente piccola e quindi il liquido si trova in equilibrio solo con i cristalli depositatisi per ultimi, dalla *solidificazione di seconda specie* quando la velocità di trasformazione dei cristalli misti che si separano è infinitamente grande, e quindi vi è continuo equilibrio fra il liquido e l'intera quantità di solido depositatosi.

Solidificazione di prima specie. — Un miscuglio qualsiasi esiste allo stato di liquido omogeneo finchè non viene ad essere investito dalla superficie di liquido, la quale, unitamente a quella di solido, con l'abbassarsi della temperatura percorre il cammino inverso a quello innanzi indicato. Iniziatasi in tal modo la separazione del solido coniugato, per successivo abbassamento di temperatura il liquido va via via generando cristalli misti di composizione differente, venendo esso, per così dire, spinto avanti nel movimento dalla superficie di liquido sulla quale si mantiene fino a che questa superficie non va a scomparire nel punto D.

I cammini di solidificazione si presentano simili a quelli segnati in fig. 2, ove sono stati tracciati i cammini di alcuni miscugli quaternari. La freccia indica la direzione secondo cui la temperatura si abbassa.

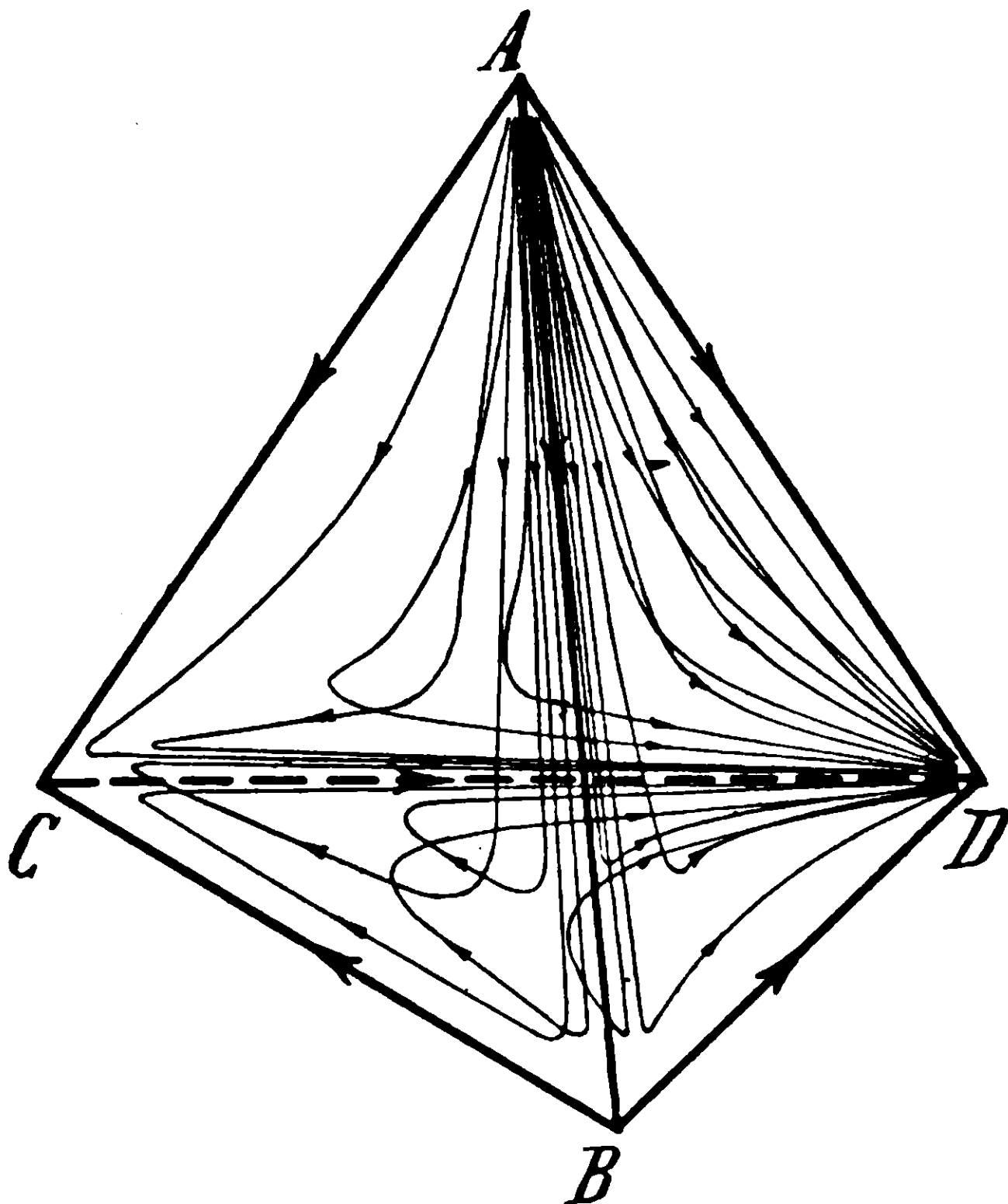



FIG. 2

La figura è senz'altro chiara, e non credo perciò necessario di trattenermi a discuterla: i cammini formano una stella che irraggia da A e si porta in D, e ogni miscuglio, nel solidificare, segue quella curva di questa stella che passa per il punto che lo rappresenta.

Vale anche per i sistemi quaternari quanto ha stabilito Schreinemakers per i sistemi ternari, e cioè che la tangente in un punto del cammino di solidificazione dei miscugli che cristallizzano nella prima specie è la retta di coniugazione che passa per il punto stesso, e cioè è la retta che con la sua intersezione con la superficie di so-

lido individua la composizione del solido che può coesistere col liquido rappresentato dal punto in esame.

Nel caso ora esaminato, come è naturale, i cammini di solidificazione non sono curve piane, ma curve nello spazio.

Solidificazione di seconda specie. — Quando un miscuglio liquido viene ad essere toccato dalla superficie di liquido, per successivo abbassamento di temperatura incomincia a cristallizzare, e la cristallizzazione si compie in modo che il punto rappresentante il miscuglio si trova sempre sulla retta di coniugazione che unisce il punto rappresentante la composizione del liquido con quello rappresentante la composizione del solido con esso liquido in equilibrio. Tutto il solido è qui costituito da una massa omogenea, la quale, per successivo abbassamento di temperatura, va aumentando di peso e cambiando continuamente di composizione, in modo da mantenersi sempre tutta in equilibrio col liquido presente.

Quando il punto rappresentante il miscuglio in esame viene ad essere investito dalla superficie di solido la solidificazione è terminata.

Perciò nei sistemi quaternari la solidificazione di seconda specie per nulla differisce da quella dei sistemi ternari. Solo è da notare che, se si segnano le composizioni successive che va assumendo il liquido che prende origine durante la solidificazione di un dato miscuglio, si viene a descrivere una curva che parte dal punto che rappresenta il miscuglio esaminato, mentre che, se si segnano le diverse composizioni che assume il solido originantesi da un miscuglio che va solidificando, si viene a descrivere una curva la quale, partendo dal punto coniugato del punto rappresentante il miscuglio in esame allorchè questo viene ad essere investito dalla superficie di liquido, giunge al punto rappresentante il miscuglio stesso. Si ottengono a questo modo due curve nello spazio in corrispondenza univoca fra loro: l'una rappresenta il cammino della massa fusa, l'altra il cammino dei cristalli misti durante la solidificazione del miscuglio.

I punti corrispondenti di queste due curve sono per diritto col punto rappresentante il miscuglio in esame, e cioè col punto di intersezione delle due curve stesse.

Tipo II.

Ad una temperatura tanto bassa a cui non siano possibili allo stato stabile altro che miscugli solidi, l'ipersuperficie ζ_s giace tutta al di sotto della ipersuperficie ζ_l.

Innalzando gradualmente la temperatura, ad un certo punto le due ipersuperficie, dopo essersi andate a mano a mano avvicinando, si toccheranno. In questo tipo II il primo contatto deve avvenire sulla ordinata corrispondente ad un punto interno del tetraedro.

Supponiamo che questo punto sia il punto m del tetraedro rappresentato dalla fig. 3: esso punto individua un solido che può coesistere con un liquido di eguale composizione.

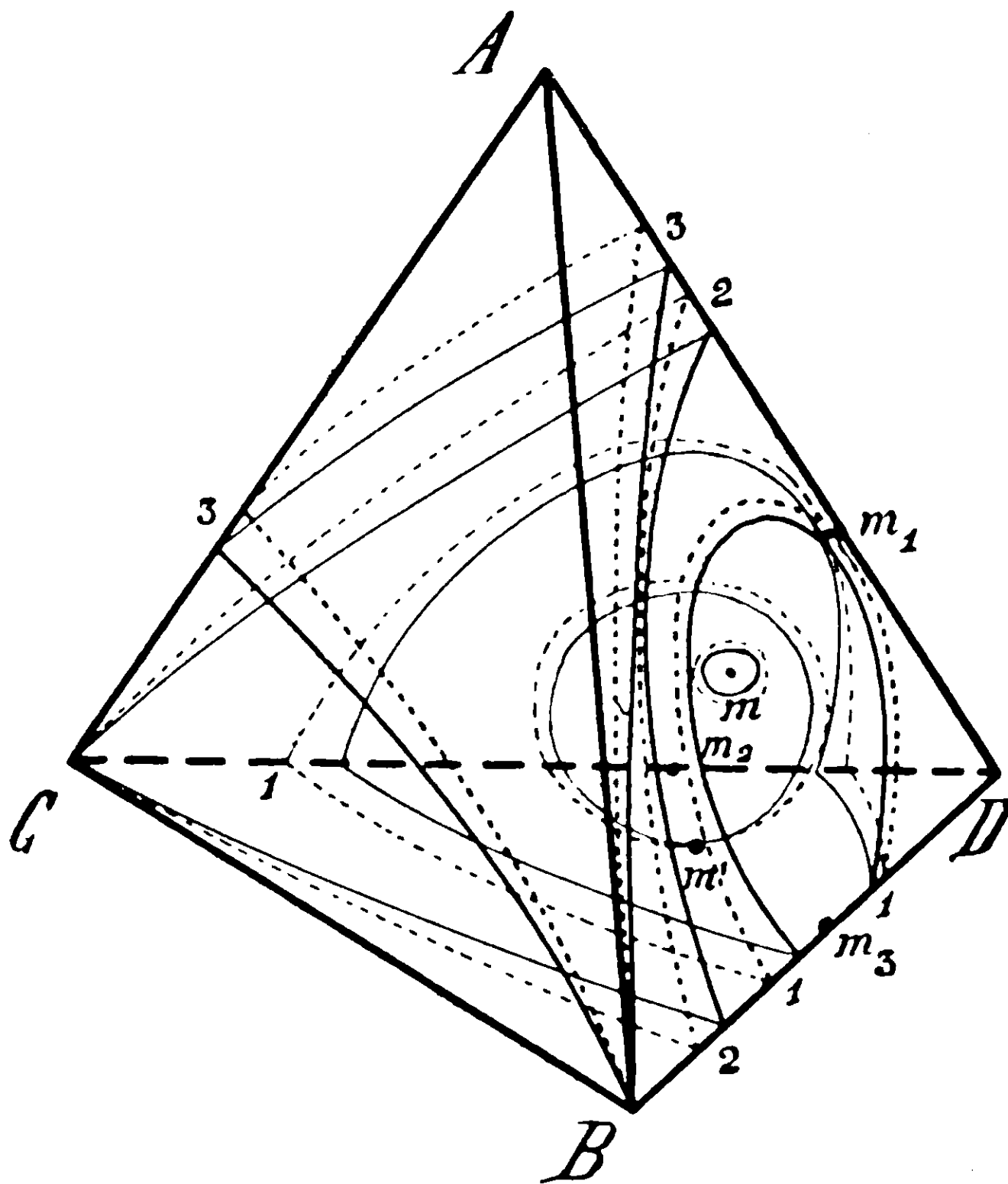



Fig. 3

Per successivo aumento di temperatura l'ipersuperficie ζ_l penetra, per così dire, al di sotto della ipersuperficie ζ_s, ed allora è

possibile tirare uno spazio tangente comune alle due ipersuperficie, il quale, col movimento dianzi descritto, genera la congruenza di regola che, nella parte compresa fra la superficie di solido e la superficie di liquido di contatto con la ipersuperficie ζ_s e la ipersuperficie ζ_l, individua, a mezzo della sua proiezione nel tetraedro delle concentrazioni, la zona nella quale i miscugli che vi sono compresi esistono allo stato stabile scissi in una fase solida ed una liquida.

Questa zona, come è facile a comprendersi, attornia completamente il punto m, e la superficie di liquido la limita da una parte e quella di solido dall' altra. Queste due superficie si presentano chiuse su sè stesse.

Per aumento di temperatura le due superficie si vanno ora allargando nel tetraedro, finchè la superficie di solido, che è l'estrema, va a toccare una faccia del tetraedro. Supponiamo che questo contatto avvenga nel punto m' della faccia BCD.

Noi sappiamo che ad ogni punto della superficie di solido corrisponde un punto coniugato della superficie di liquido, e che, essendovi miscibilità completa nel sistema che si studia, ogni liquido ed ogni solido quaternario, ternario o binario deve essere in equitibrio rispettivamente con un solido od un liquido quaternario, ternario o binario. Ne deriva che quando la superficie di solido va a toccare in m' la faccia CBD, anche la superficie di liquido deve andare a toccare ivi la stessa faccia.

Le due superficie ora dette debbono perciò avere in comune il punto m', e questo perchè m' individua un miscuglio solido ternario che deve essere in equilibrio con un miscuglio liquido ternario. Ma i liquidi in equilibrio con i solidi rappresentati da punti della superficie di solido sono individuati dai punti della superficie di liquido coniugati dei punti rappresentanti i miscugli solidi. La superficie di liquido deve perciò contenere un punto coniugato di m', il quale individua un miscuglio ternario del sistema CBD, e cioè deve anche essa toccare la faccia CBD; ma essa trovasi tutta nell'interno della superficie di solido, e quindi occorre che tocchi detta faccia appunto in m'.

Il solido m' può perciò essere in equilibrio solo con un liquido di eguale composizione, e le superficie ζ (CBD) si toccheranno perciò in ζ (m').

Per successivo aumento di temperatura la superficie ζ_1 (CBD) passa al di sotto della ζ_2 (CBD), e le superficie di solido e di liquido non si presentano più chiuse su sè stesse, ma entrambe si può dire che appaiano tagliate dalla faccia CBD, e la loro intersezione con questa faccia è rispettivamente la linea di solido e di liquido del sistema CBD.

Il sistema CBD in questo caso presenta un minimo in m', ed il liquido rappresentato da questo punto nel cristallizzare è costantemente in equilibrio con un solido della stessa sua composizione.

Seguitando a far crescere la temperatura, le superficie di solido e di liquido vanno via via allargandosi, finchè, se prima non si hanno altri contatti fra esse e le facce del tetraedro rappresentanti gli altri sistemi ternari, la superficie di solido va a toccare uno degli spigoli del tetraedro.

Supponiamo che questo sia lo spigolo BD, e che il punto di contatto sia m_3. Allora, con ragionamento analogo a quello fatto prima, si vede che contemporamente a che la superficie di solido va a toccare lo spigolo BD in m_3, anche la superficie di liquido va a toccare in m_3 lo spigolo BD, generando così un minimo nel sistema binario BD.

Successivamente le superficie di solido e di liquido si vanno ancora allargando, ed oltre ehe dalla faccia CBD appaiono tagliate anche dall'altra ABD del tetraedro.

Dette superficie poi — nel caso speciale che sto svolgendo come esempio del tipo — vanno a toccare lo spigolo CD in m_2, ed apparendo in seguito tagliate anche dalla faccia ACD si mostreranno come quelle segnate con 1 in fig. 3. Infine, dopo aver toccato lo spigolo AD im m_1, si dividono ciascuna in due falde: le une che si portano verso D e vanno ivi contemporaneamente a scomparire, e le altre che, con movimento analogo alle superficie di solido e di liquido del tipo precedente, dopo essersi andate successivamente toccando in C e in B prendendo le posizioni segnate con i numeri 2 e 3, vanno a scomparire in A portandovisi contemporaneamente.

La caratteristica quindi del tipo ora studiato è un punto di minimo nell'interno del tetraedro dovuto al presentarsi di superficie di solido e di liquido chiuse su sè stesse per un certo intervallo di temperatura, essendo la superficie di liquido interna a quella di solido.

Nel punto di minimo concorrono tutti i cammini di solidifica-

zione dei liquidi quaternari, e nel caso speciale studiato essi cammini si presentano come sono segnati in fig. 4.

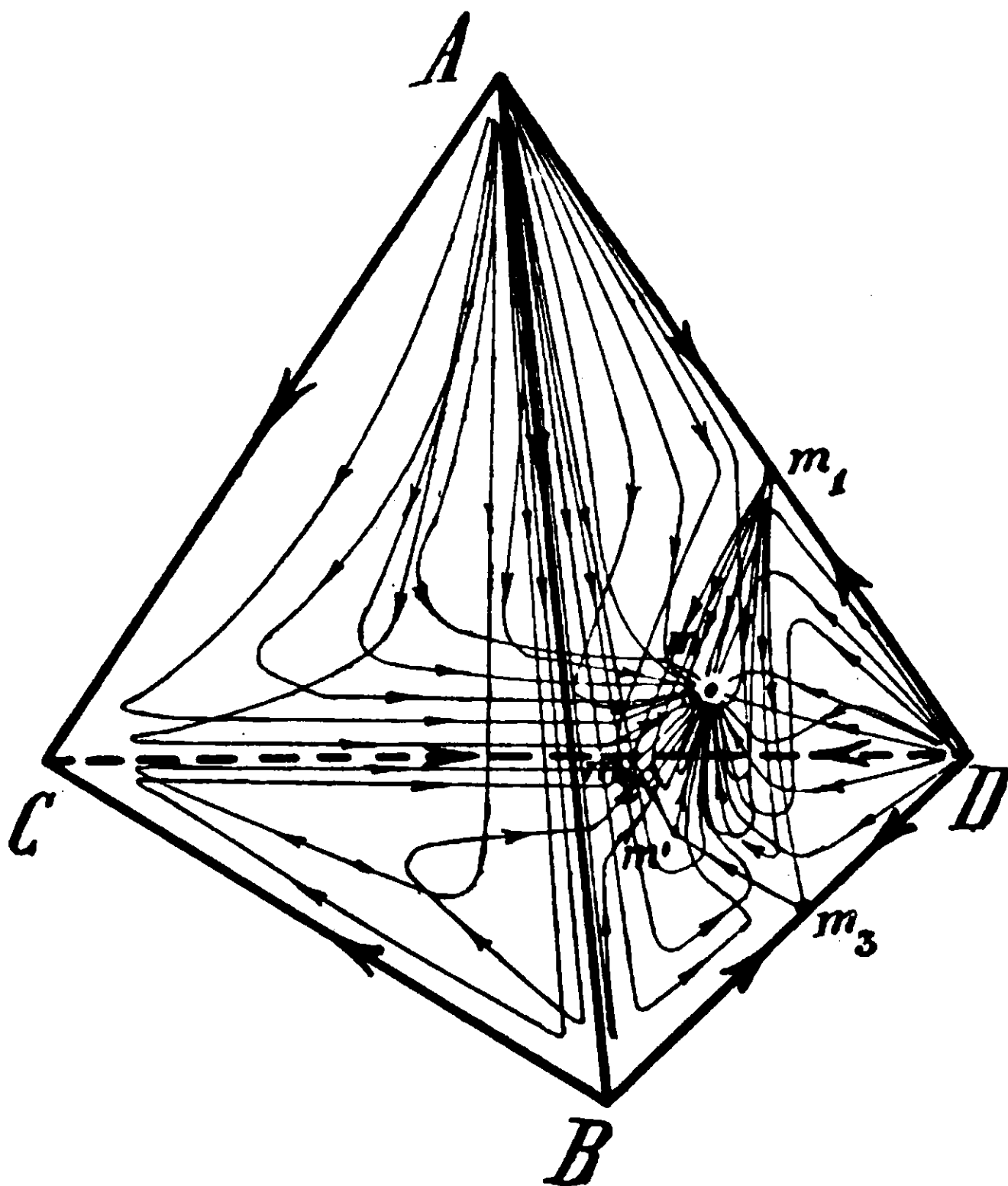



FIG. 4

I fenomeni di solidificazione di seconda specie non differiscono da quelli descritti nel trattare del tipo I.

Tipo III.

Supponiamo, al solito, di partire da una temperatura tanto bassa che tutta la ipersuperficie ζ_s giaccia al di sotto della ipersuperficie ζ_l.

Per aumento di temperatura le due ipersuperficie vanno a toccarsi, e, per le ipotesi fatte, il primo contatto deve aversi sulla ordinata per D allo spazio nostro.

In seguito la ipersuperficie ζ_l passa al disotto della ζ_s, ed è possibile individuare la congruenza di regola che con la sua proiezione

nel tetraedro delle concentrazioni caratterizza la zona dei miscugli eterogenei.

Le superficie di solido e di liquido si mostrano allora come è segnato in fig. 5 col n. 1.

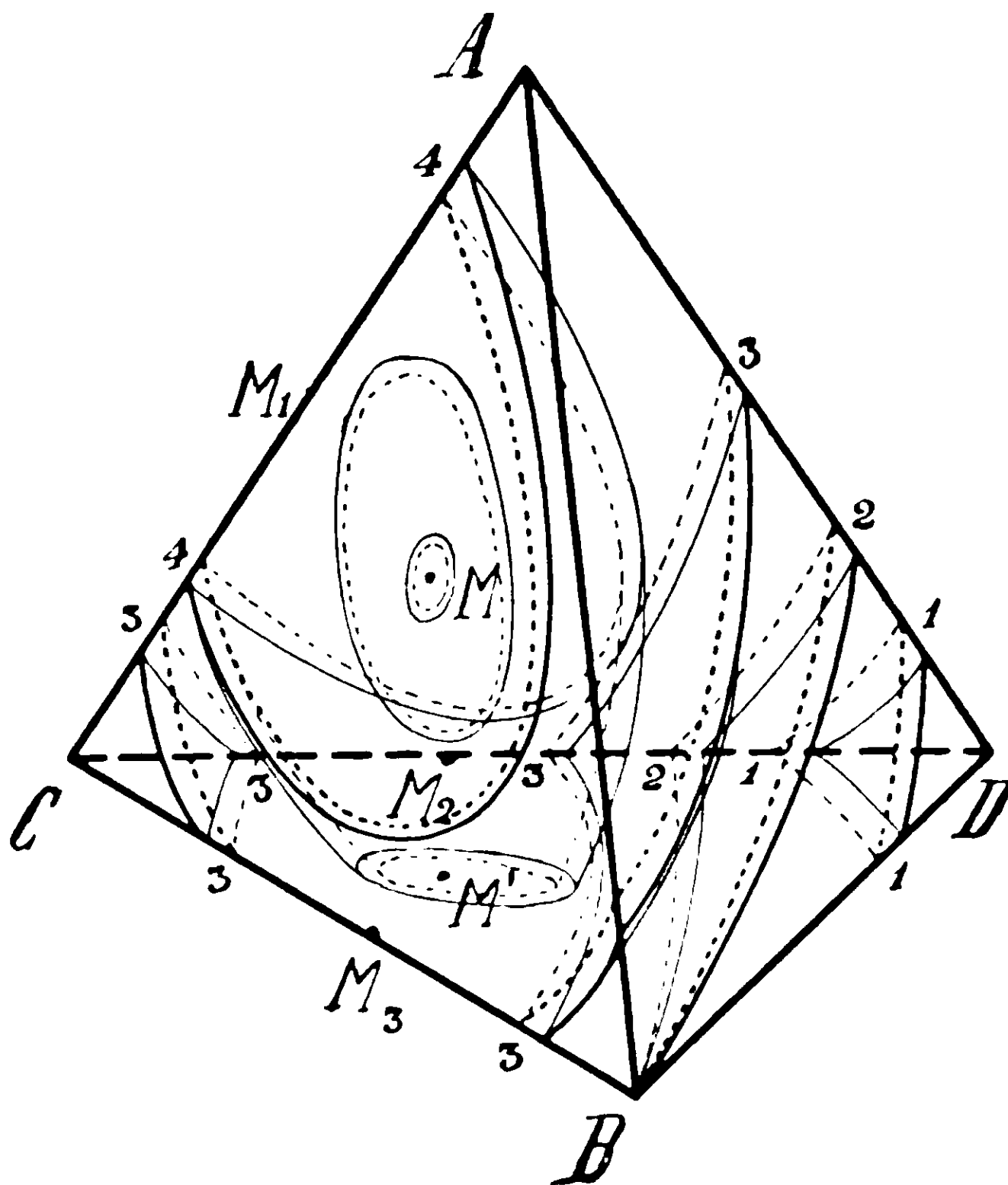



Fig. 5

Le zone in cui resta diviso il tetraedro non differiscono da quelle descritte nel tipo I.

Seguitando a far crescere la temperatura le dette superficie si spostano nel tetraedro allontanandosi da D, e vanno a toccarsi in B assumendo la posizione 2.

Nel caso speciale di cui si tratta si arriva ad un punto in cui le due ipersuperficie ζ si toccano nuovamente in corrispondenza dell'ordinata per C, e per successivo innalzamento di temperatura la ipersuperficie ζ_1 si porta al di sotto della ipersuperficie ζ_s anche verso C.

La superficie di liquido e la superficie di solido si presentano allora costituite di due falde come è segnato in figura nella posizione 3.

Dette due falde vanno ora via via avvicinandosi; però, per le ipotesi fatte, non si possono incontrare in un punto interno del tetraedro. Supponiamo che l'incontro avvenga sullo spigolo CB.

Data la posizione reciproca delle superficie di solido e di liquido è ovvio che il contatto dovrà avvenire fra due punti delle due falde della prima; supponiamo che questo contatto si abbia in M_3.

Nel momento in cui si ha contatto succede però anche che le falde della superficie di liquido vanno a toccarsi in M_3. Infatti, avendo ammesso miscibilità completa sia allo stato liquido che allo stato solido, un liquido di data composizione può essere in equilibrio a una data temperatura con uno ed un solo solido, e viceversa un solido può essere in equilibrio con uno ed un solo liquido; perciò se avvenisse che, mentre le falde della superficie di solido vanno a toccarsi in M_3 quelle della superficie di liquido non andassero anche a toccarsi ivi, ne verrebbe che il solido M_3 potrebbe trovarsi in equilibrio contemporaneamente con due liquidi, ciò che è contrario alle ipotesi fatte.

Da questo momento in poi le superficie di solido e di liquido si mostrano costituite da una unica falda, e per successivo aumento di temperatura la falda della superficie di solido va a saldarsi con sè stessa nel punto M_2 dello spigolo CD. Nello stesso tempo anche la falda di liquido va a riunirsi nello stesso punto M_2. Dopo di ciò la linea di liquido del sistema CBD si presenta chiusa ed attorniante la linea di solido, mentre la superficie di liquido avvolge la superficie di solido. Le due superficie a loro volta sono tagliate dalle faccie CBD, ACB, ACD del tetraedro, come mostra la figura per le superficie segnate con l'indice 4.

Le dette superficie in seguito vanno a racchiudersi su sè stesse quando le linee di solido e di liquido del sistema CBD scompaiono in M', e le curve di liquido e di solido dei due sistemi ternari ACB e ACD vanno a scomparire contemporaneamente in M_1. La superficie di liquido viene così ad avvolgere completamente quella di solido, e per successivo aumento di temperatura esse vanno a scomparire simultaneamente in M.

I punti M_1, M_2, M_3 sono massimi dei sistemi binari: il punto M′ è massimo del sistema ternario CBD, ed il punto M è massimo del quaternario. Il liquido rappresentato da M solidifica dando luogo ad un solido che ha in ogni istante la stessa sua composizione.

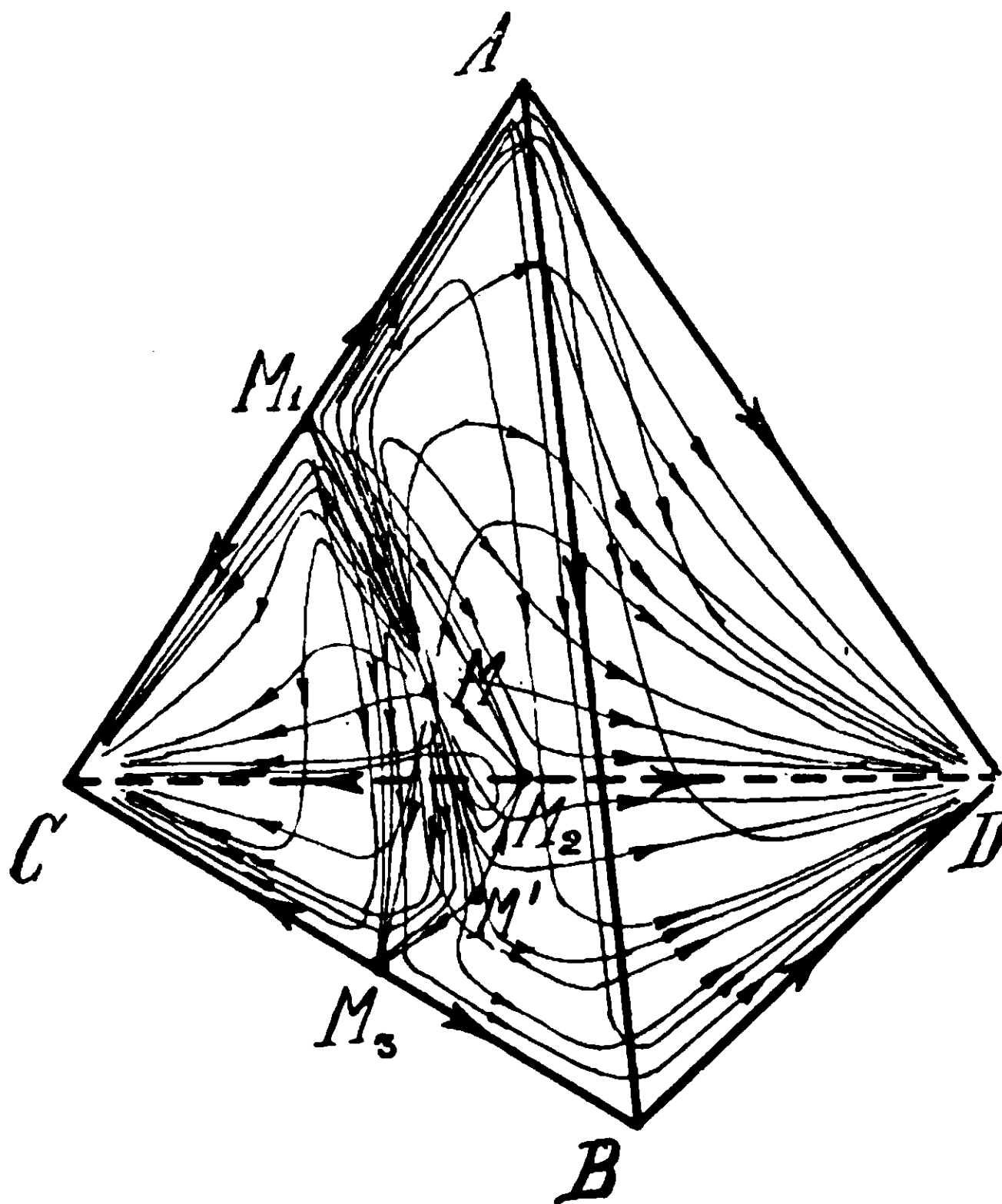



Fig. 6

La caratteristica del tipo in questione è quindi un punto di massimo nel sistema quaternario dovuto al presentarsi delle superficie di solido e di liquido chiuse su sè stesse per un certo intervallo di temperatura, essendo la superficie di liquido esterna a quella di solido.

Dal punto di massimo partono tutti i cammini di solidificazione dei liquidi quaternari, ed i cammini dei liquidi, nel caso speciale qui trattato, si presentano come sono segnati in fig. 6.

Tipo IV.

Di questo tipo, per maggiore chiarezza della rappresentazione grafica, vedremo le sole caratteristiche, e perciò ho trascurato di disegnare il tetraedro nelle fig. 7 e 8.

Le due falde di cui debbono risultare costituite per un certo intervallo di temperatura sia la superficie di solido che quella di liquido, debbono andare — per le ipotesi ammesse — avvicinandosi fino a toccarsi in un punto interno del tedraedro. Questo contatto deve però avvenire — come facilmente si comprende — fra le superficie di solido e ciò perchè il senso del movimento che le falde assumono per aumento della temperatura deve essere dalla falda di liquido a quella di solido. Ora avviene costantemente che, quando le zone eterogenee si trovano costituite di due parti che si vanno avvicinando fra loro, esse si volgono reciprocamente la superficie di solido che singolarmente le limita da una banda, e per questo, come si è detto, il primo contatto deve avvenire precisamente a mezzo dalle due falde della superficie di solido.

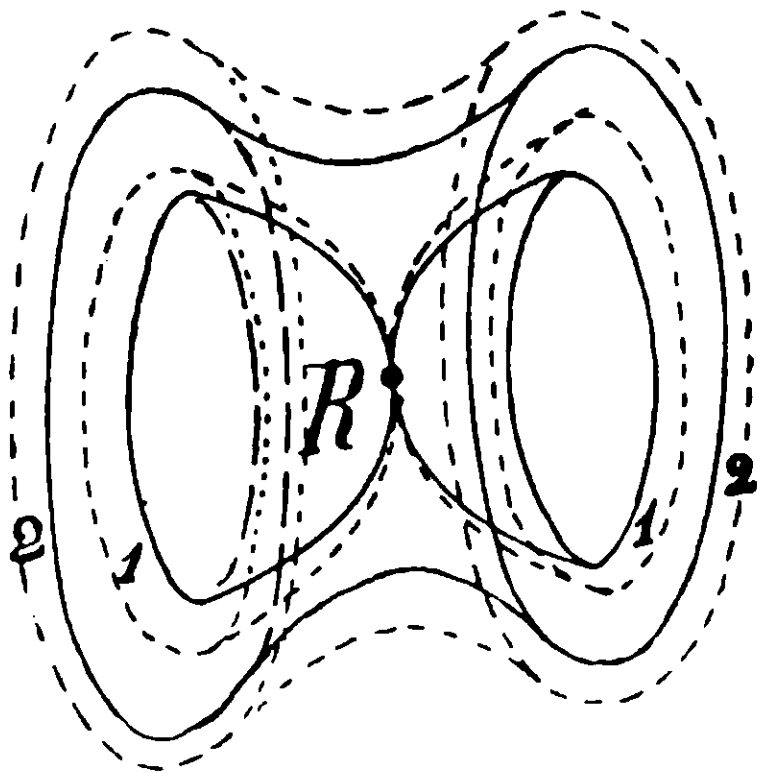



Fig. 7

Contemporaneamente però deve avvenire, per ragioni analoghe a quelle discusse trattando del tipo III, che anche le falde di liquido debbono andare a toccare le rispettive falde di solido precisamente nel punto in cui esse falde si toccano, e le superficie prendono allora l'aspetto indicato nella fig. 7 col numero 1.

Per successivo innalzamento di temperatura le due falde della superficie di solido e le due della superficie di liquido rispettivamente si compenetrano in modo da assumere l'aspetto che chiaramente appare dalla fig. 7, venendo così a confondersi in una falda. Questa falda a sua volta si sposterà nel tetraedro delle concentrazioni fino a scomparire.

Il punto R nel quale vanno a toccarsi le superficie di solido e di liquido allorchè, dopo essere state costituite di falde, si confondono ognuna in una falda unica, lo chiamerò *punto di inversione:* da esso partono due soli cammini di solidificazione, e ad esso ne arrivano ∞^1 come è segnato nella fig. 8.

R

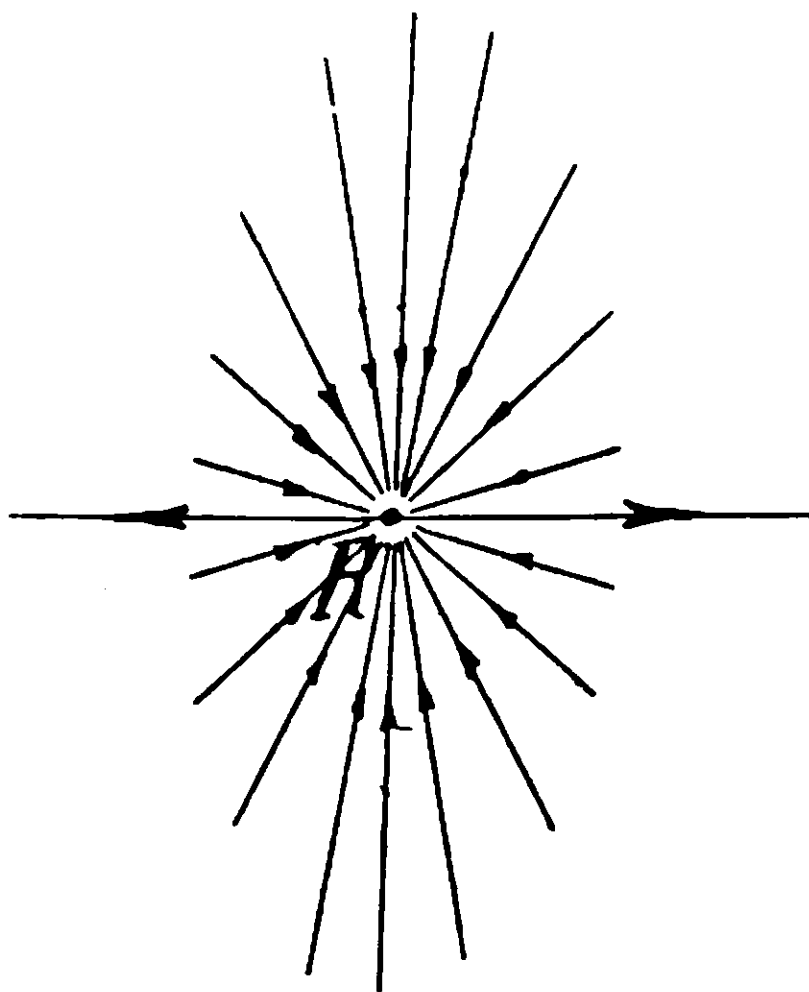



FIG. 8

Il liquido R nel solidificare deposita in ogni istante un cristallo misto della sua stessa composizione, pur non essendo R nè punto di massimo nè punto di minimo.

Come casi limiti dei tipi descritti possono aversi quelli in cui i punti di massimo, di minimo o di inversione si portano a coincidere con una faccia o con uno spigolo del tetraedro, venendo così a generare rispettivamente massimi, minimi e punti di inversione ternari che sono a loro volta massimi, minimi e punti di inversione quaternari, oppure massimi e minimi binari che sono a loro volta massimi, minimi o punti d'inversione quaternari.

Qualunque altro tipo di sistemi quaternari si prenda a considerare, quando vi sia miscibilità completa allo stato liquido e allo stato solido presenterà caratteristiche risultanti dalla combinazione di quelle dei tipi semplici qui discussi, e quindi lo studio ne riuscirà facile dopo quanto ho esposto.

Roma — Istituto Chimico dolla R. Università.

Influenza dello zolfo colloidale sulla conducibilità elettrica di alcuni elettroliti.

Nota di M. RAFFO e G. ROSSI.

Alcuni fatti hanno dimostrato che le soluzioni colloidali possono condurre la corrente elettrica e che subiscono, al passaggio di essa una propria benchè piccola elettrolisi, cui fu dato il nome di cataforesi. Si è ammesso che le particelle colloidali non siano elettricamente neutre, ma che possano avere a loro attaccati un certo numero di ioni, mercè i quali è dato loro, al passaggio della corrente, di emigrare verso un polo.

Indirettamente fu provato ciò dalle esperienze di Dumanski [1], il quale aggiunse, ad una soluzione colloidale di idrato ferrico, alcuni cristalloidi e misurò quindi la conducibilità elettrica, ottenendo dei risultati, che non corrispondevano esattamente alla conducibilità del cristalloide aggiunto, ma che erano un poco superiori, e questa cosa dimostra che, quell'aumento, era dovuto a quel tanto che conduce il colloide. Però in qualche caso, come per aggiunta di

$$Al(NO_3)_3 \,,\ HgNO_3 \,,\ Hg(NO_3)_2 \,,\ HgC_4O_4H_6 \,,\ FeCl_3 \,,$$

l'autore ottenne delle diminuzioni di conducibilità e ciò è dovuto probabilmente ad azioni reciproche, non ancora spiegate, fra cristalloide e colloide, oppure ad errori di esperienza. Noi possedevamo una soluzione di zolfo colloidale, preparato secondo il metodo di Raffo, soluzione che contiene sempre dell'acido solforico e del solfato di soda; con questo colloide, che si presta assai bene allo studio

(1) Zeits. für Koll. Chem. I, pag. 281.

dei dispersoidi, in quanto che può raggiungere una concentrazione superiore al 5 %, abbiamo voluto vedere se lo zolfo aveva una speciale azione sui due cristalloidi presenti, se quest'azione fosse esercitata anche su altri cristalloidi e infine se, aggiungendo ad una soluzione di zolfo, contenente poco H_2SO_4 e Na_2SO_4 ulteriori quantità di questi cristalloidi in proporzioni determinate, la conducibilità di questi ultimi venisse modificata così profondamente come avviene per quei cristalloidi, che si trovano insieme al colloide, fino dalla sua formazione.

Perciò abbiamo pensato di misurare in una soluzione di zolfo, la conducibilità elettrica; d'altra parte si pensò di preparare una soluzione contenente la stessa precisa quantità di acido solforico e solfato di soda, che si trovava insieme allo zolfo e di misurare in questa la conducibilità. Dai due valori avremmo potuto vedere se lo zolfo influisse e in quale modo, sulla conducibilità dell' H_2SO_4 e Na_2SO_4 presenti.

Ciò a farsi era molto difficile, perchè la concentrazione deil'H_2SO_4 e Na_2SO_4 contenuto nella soluzione di zolfo, in cui si misurava la conducibilità, era così piccola che facilmente si poteva incorrere in gravi errori nella determinazione dei due cristalloidi e nella preparazione dell'identica soluzione.

Allora pensammo di usufruire di un fatto recentemente osservato, e cioè che la soluzione colloidale di zolfo, esposta alla luce diretta del sole, si conserva assai male e finisce col precipitare tutto lo zolfo allo stato amorfo. All'oscuro invece si conserva assai meglio e, solo dopo molto tempo, lascia precipitare una parte dello zolfo in forma i cristalli romboedrici. Quanto è minore la quantità di Na_2SO_4 presente e più celere è la precipitazione dello zolfo per opera della luce solare.

Perciò preparata una soluzione colloidale, col solito metodo, dopo che fu centrifugata e dializzata, per togliere la maggior parte di H_2SO_4 e Na_2SO_4 presente, misurammo e nella soluzione integra e a varie diluizioni, la conducibilità elettrica. Poscia la soluzione fu esposta alla luce solare e ottenuta la completa precipitazione, abbiamo separato lo zolfo per filtrazione, e nel liquido limpido, scevro di zolfo, abbiamo determinato ancora la conducibilità.

I risultati ottenuti sono rappresentati nella seguente tabella:

La soluzione di zolfo conteneva in 100 cc. gr. 0,9560 di zolfo, gr. 0,1239 di H_2SO_4, gr. 0,1439 di Na_2SO_4.

Soluzione di Solfo cc.	H_2O	Conducibilità specifica in presenza di solfo	Conducibilità specifica in assenza di solfo
100	—	$47,91.10^{-4}$	$83,72.10^{-4}$
50	50	$25,52.10^{-4}$	$45,50.10^{-4}$
25	75	$13,85.10^{-4}$	$24,70.10^{-4}$
10	90	$61,09.10^{-5}$	$115,3 .10^{-5}$
5	95	$32,25.10^{-5}$	$64,58.10^{-5}$
1	99	$73,0 .10^{-6}$	$101,8 .10^{-6}$
0,5	99,5	$36,15.10^{-6}$	$61,7 .10^{-6}$

Dai valori ottenuti risultano differenze enormi e l'influenza esercitata dal colloide zolto sui cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4 è notevolissima, poichè diminuisce la conducibilità di questi cristalloidi a circa metà di quella, che dovrebbe essere. Ma, sotto l'influenza della luce, non poteva il colloide formare prodotti di riduzione o ossidazione dello zolfo, che alterassero la conducibilità?

Prodotti di riduzione no, perchè l'ambiente non è riducente; unici prodotti di ossidazione possibili erano gli acidi politionici. Sebbene fosse alquanto assurdo il pensare che si potessero formare questi acidi tionici, poichè il recipiente era completamente pieno ed ermeticamente chiuso, determinammo tuttavia l'acidità del liquido prima e dopo l'esposizione alla luce e, sia nell'uno che nell'altro caso, si riscontrò che l'acidità del liquido non era mutata.

Bisognava dunque ammettere che, a produrre quell'abbassamento di conducibilità dell' H_2SO_4 e Na_2SO_4 fosse unicamente il colloide zolfo.

Restava ora a vedere se lo zolfo esercitasse influenza sulla conducibilità elettrica degli altri cristalloidi e, a tale scopo, adoperammo soluzioni circa N/50 di quei cristalloidi, che avevano poco potere

coagulante [1], sulle quali si misurava previamente la conducibilità. Abbiamo preparato poscia una soluzione di zolfo diluita con un volume eguale di acqua distillata. Fu misurata la conducibilità elettrica della soluzione dei diversi cristalloidi adoperati ed infine, la conducibilità delle soluzioni preparate diluendo la soluzione di zolfo con egual volume di soluzioni circa N/50 dei cristalloidi.

Conducibil. delle soluzione di solfo	Cristalloidi adoperati	Conducibil. delle soluzioni dei cristalloidi	Somma delle due conducibilità	Conducibil. trovata	Differenza
0,003232	LiCl	0,000903	0,004135	0,004454	0,000319 +
0,003232	$NaNO_3$	0,000991	0,004223	0,004625	0,000402 +
0,003232	KCl	0,001297	0,004529	0,004965	0,000226 +
0,003300	Li_2SO_4	0,000878	0,004178	0,004045	0,000133 —
0,003300	NaCl	0,001052	0,004352	0,004642	0,000290 +
0,003300	K_2SO_4	0,001200	0,004500	0,004438	0,000062 —
0,003300	Na_2SO_4	0,001065	0,004365	0,004252	0,000112 —

Come si vede, si ottenne per alcuni cristalloidi un aumento della conducibilità elettrica e questo fatto si può spiegare ammettendo, che, essendo quei sali degli agenti coagulanti, essi liberino i cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4 dall'influenza di una parte dello zolfo presente. Per i solfati fu riscontrata invece una piccola diminuzione e questo dipenderà dal fatto che essi, in quelle condizioni, non sono coagulanti e sono influenzati leggermente dalla presenza dello zolfo colloidale. Infatti la soluzione di zolfo possiede maggiore attrito interno dell'acqua e queste differenze, riscontrate pei solfati, potranno anche dipendere dalla viscosità del colloide.

Finalmente restava a vedere se lo zolfo esercitava un'azione soltanto sopra l'acido solforico e il solfato di soda, che si trovava in-

[1] In un lavoro precedente Raffo ha studiato il potere coagulante di diversi cristalloidi sullo zolfo. Egli però allora agiva in soluzioni contenenti molto acido solforico. In questo caso, essendo piccola la quantità di acido solforico presente, le coso subiscono delle varianti. (Zeits. f. Koll. Chem. IX, 58).

sieme ad esso ovvero se la poteva esercitare anche sopra l'H_2SO_4 e il Na_2SO_4 aggiunto. Perciò determinammo in una soluzione di zolfo l'acido solforico e il solfato di soda presente · la soluzione conteneva in 100 cc. gr. 1,9158 di zolfo, gr. 0,1637 di Na_2SO_4, gr. 0,1362 di H_2SO_4.

Questa soluzione venne diluita portando 50 cc. di essa a 100 cc. mediante acqua distillata e su di essa, fu determinata la conducibilità. Altri 50 cc. di soluzione di zolfo vennero diluiti portando a 100 cc. con una soluzione contenente in 100 cc. gr. 0,1637 di Na_2SO_4 e gr. 0,1362 di H_2SO_4 e pure su questa soluzione fu misurata la conducibilità. D'altra parte si misurò la conducibilità delle soluzioni contenenti i cristalloidi. I risultati sono nella seguente tavola:

Conducibilità specifica della soluzione Solfo 50 cc. H_2O 50 cc.	Conducibilità specifica per soluzione conten. Solfo cc. 50 Soluz conten. in 100 cc. g. 0,1637 di Na_2SO_4 o g. 0.1362 di H_2SO_4 cc. 50	Conducibilità soluzione cristalloidi aggiunti	Somma conducibilità soluz. di solfo e dei cristalloidi	Differenza fra il calcolato e il trovato
0,003337	0,007691	0,004392	0,007729	0,000038

Appare evidente che l'H_2SO_4 e il Na_2SO_4 aggiunti non subiscono alcuna influenza per opera del colloide, ma che la loro conducibilità rimane tale e quale; la differenza di 0,000038 è imputabile a errori di esperienza.

Concludendo bisogna ammettere che quell'acido solforico e quel solfato di soda presenti nella soluzione del colloide, fin dalla sua formazione, si trovino in uno stato elettrico tutto speciale. Forse degli ioni sono impegnati colle particelle del colloide, e questo starebbe in completo accordo con la teoria della cataforesi, o forse altre cause intime tra colloide e cristalloidi influiscono; certo è che, non potendo assolutamente pensare che la dissociazione elettrolitica, in presenza del colloide, sia minore di quella che avviene quando il colloide non c'è, dobbiamo ammettere che unico motivo della diminuzione di conducibilità sia la minore velocità di emigrazione degli ioni presenti.

Degli altri cristalloidi nulla si può dire perchè, agendo come

coagulanti, alterano le condizioni di esperienza. Per i solfati abbiamo già esposto il motivo, al quale è forse dovuta la diminuzione riscontrata ; in quanto poi all'aggiunta dei due cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4 dobbiamo ammettere che essi, in presenza del colloide, non si trovino in quelle stesse condizioni speciali dell'acido solforico e solfato di soda formatisi assieme ad esso. Probabilmente ciò sarà dovuto al fatto che lo zolfo, il Na_2SO_4 e l'H_2SO_4, si trovano in una particolare condizione d'equilibrio. Diluendo con soluzioni di H_2SO_4 e Na_2SO_4 diminuisce la percentuate di zolfo e si vengono ad alterare quelle condizioni di concentrazione, per cui sarebbe possibile uno speciale equilibrio fra colloide e cristalloidi aggiunti e avviene così che, in quelle condizioni, il Na_2SO_4 e l'H_2SO_4 aggiunti, non possono subire alcuna influenza da parte del colloide, e si riscontra quindi per la conducibilità elettrica la semplice e pura addizione.

Istituto di Chimica Farmaceutica - Regia Università di Bologna - 15 Luglio 1912.

Sul comportamento anodico del Niobio
Nota di U. SBORGI.

In una serie di misure di potenziale di vari metalli, Muthmann e Frauenbeger [1] trovarono che il Niobio può assumere potenziali molto differenti tra loro a seconda del trattamento a cui esso è stato in preferenza sottoposto. I valori più distanti osservati dai due autori furono + 0.77 dopo che il metallo era stato tenuto in contatto con potassa concentrata per 10 ore, — 1,68 dopochè il metallo era stato in contatto per 14 ore con acido cromico concentrato. Il metallo dopo contatto prolungato con agenti ossidanti si copriva di uno strato bluastro che i due autori ritengono formato da un ossido.

Poichè la spostabilità del potenziale si è ritenuta un indizio della passivabilità di un metallo era da supporre che anche il Niobio potesse essere un metallo passivabile e — come i due autori stessi osservano — esso è particolarmente interessante « perchè la differenza

(1) Sitzungsbericht. d. Kgl. Bayer. Akad. d. Wisseusch. B. XXXIV, 1904 Heft II pag. 201.

tra il valore più attivo ed il più passivo è maggiore che per ogni altro dei metalli sperimentati ».

Esperienze di von Bolton (1) dimostrarono poi che un elettrodo di Niobio puro sottoposto ad una corrente alternata a 120 Volts in acido solforico lascia passare soltanto la fase durante la quale esso funge da catodo: come anodo esso costituisce una valvola elettrolitica. Secondo altre esperienze di Schulze (2) questo si verifica in altri elettroliti oltre l'acido solforico.

Se ora questo comportamento del Niobio risponde al suo stato di passività, si tratta di una passività assai diversa da quella tipica del Ferro e del Cromo, perchè in questi due casi — intervenuto lo stato passivo — la corrente continua a passare attraverso il metallo anodo e soltanto varia il fenomeno elettrolitico, mentre nel Niobio cessa senz'altro il passaggio della corrente. In ogni caso poichè i fatti su riportati si riferiscono soltanto a correnti con tensioni di alcune diecine di Volts applicate alla cella a anodo di Niobio si trattava di vedere che cosa avvenisse per correnti polarizzanti minori, se e con quali fenomeni elettrolitici si passasse da uno stato di attività (come è stato visto e studiato per tutti i metalli passivi) — dato appunto che le misure di potenziale sembravano indicare spiccatamente e più che in ogni altro metallo uno stato attivo ed uno stato passivo. Tale fu lo scopo delle presenti ricerche.

Io avevo a disposizione alcuni blocchetti irregolari di Niobio «puro» di Merck. All'analisi si dimostrò che essi contenevano tracce minime di alluminio, di ferro e di tantalio. Essi erano di aspetto metallico splendenti. Eccetto uno, erano non del tutto compatti in ogni parte: presentavano qualche cavità ed asperità: si lasciavano limare assi bene. Un blocchetto era invece compattissimo, nettamente metallico e si poteva intaccare a stento coll'acciaio. Questa distinzione era necessaria in quanto — come sto per dire — i risultati sperimentali furono un po' diversi nei due casi.

Le elettrolisi furono eseguite col comune dispositivo sperimentale. La cella nella quale si trovava quasi sempre un vasetto poroso che fungeva da spazio catodico (catodo di platino) era intercalata in un circuito contenente un amperometro ed un voltametro ad argento.

(1) Zeitsch. f. Elektroch. XIII 1907 pag. 145.
(2) Annal. der Physik XXV 1908 pag. 775.

Sulla cella si poteva chiudere un voltmetro. Si adoprò la corrente stradale derivandone opportune porzioni. Il blocchetto di Niobio era posto in un tubicino di vetro e fermato ad esso con mastice o paraffina secondo i casi. Nella parte interna rimaneva libera una superficie metallica a cui era addossato o legato un filo di platino: si poneva poi anche un po' di mercurio per maggior sicurezza del contatto.

Descriverò prima i risultati ottenuti coi blocchetti di Niobio non ben compatti.

In acido solforico $^n/_5$, $^n/_2$, $^n/_1$, in solfato sodico $^n/_1$ partendo da tensioni piccole (1-2 volts) si constatava un colpo di corrente iniziale e e si aveva per qualche secondo il passaggio di qualche millesimo di Ampère. Poi la corrente diminuiva e si riduceva a quasi 0. Aumentando allora la tensione applicata alla cella per tentare di inalzare la corrente e anche portando la tensione a 112 volts. la corrente dopo un colpo iniziale di 0,01 — 0.02 Ampère per ogni aumento forte di tensione, ricadeva a valori minimi e non era possibile mantenerla più alta. Sull'anodo si formava qualche bollicina di gas: frattanto esso diveniva di color verde-oro o blu iridescente a seconda della tensione applicata.

In acido fosforico $^n/_1$ ebbi gli stessi risultati. L'elettrodo si copriva del solito strato blù-violaceo. Questo strato era insolubile in acido nitrico, cloridrico, solforico diluito e concentrato, era insolubile in soda ed in potassa caustica; era invece solubile in acido fluoridrico.

Gli stessi resultati constatai in fosfato sodico, in KOH $^n/_{10}$ in KOH $^n/_1$, in NaOH $^n/_{10}$ e $^n/_1$, in K^2CO^3 $^n/_{10}$ e $^n/_1$ in ossalato sodico $^n/_{10}$, in acido ossalico $^n/_1$, in fluoruro ammonico 2 normale.

Il passaggio di corrente si riduceva a frazioni di milliampère, malgrado qualunque tentativo. Fu provato a smerigliare l'anodo, a farci passare la corrente catodica, a chiudere il circuito quando l'anodo era immerso o a chiuderlo invece per immersione dell'anodo: tutte condizioni sperimentali che possono influire sui fenomeni elettrolitici, come è stato visto per molti altri metalli: in tutti i casi il passaggio di corrente o non avveniva o avveniva per un solo attimo (quello della chiusura del circuito).

Così in tutti gli elettroliti ora detti il niobio anodo si comportava come una valvola elettrolitica: uno stato di attività o comunque uno stato diverso da quello ora descritto non si potè constatare neppure partendo da tensioni piccole.

Al contrario si ebbero fenomeni di solubilità con altri elettroliti. In questi casi la corrente passava liberamente attraverso il niobio anodo anche per piccole tensioni applicate alla cella. Durante il passaggio il niobio si sgretolava, specialmente se la corrente era un po' alta (alcuni centesimi di ampère). Frattanto il liquido diveniva opalescente e quasi sempre anzi si vedevano svolgere distintamente delle strie bianche dell'elettrodo e si adunava al disotto di esso un precipitato bianco. L'opalescenza ed il precipitato scomparivano per aggiunta di KOH. Si trattava di acido niobico evidentemente formantesi per idrolisi. L'elettrodo veniva pesato prima dell'elettrolisi: a elettrolisi finita si lavava con KOH, poi con acqua, poi si asciugava con carta da filtro e si teneva alcune ore in un essicatore. Allora si ripesava. La sgretolatura si raccoglieva e si lavava con potassa, poi con acqua e con alcool, si faceva seccare e si pesava.

Si ebbero i seguenti risultati:

In acido cloridrico $^{n}/_{2}$ per 1,8 Volts di tensione applicata alla cella (2,15 in fine dell'elettroliti) si constatò passaggio di corrente (0,02 Ampère) e si ebbe 0,045 di niobio disciolto per 0,2889 di Ag deposto nel voltametro (Nb $^{1}/_{5}$ calcolato 0,05).

In HCl $^{n}/_{1}$ a 0,02 Ampère (tensione 1,7-3,1 Volts) si ebbe 0,1415 di niobio disciolto per Ag deposto 0,7768 (Nb $^{1}/_{5}$ calcol. 0,1340).

In NaCl $^{n}/_{1}$ a 0;01 Amp. (tensione 3,8-4,5 Volts) si ebbe 0,0611 di Nb disciolto per 0,32 di Ag deposto (Nb $^{1}/_{5}$ calcolato 0,0554).

In HNO^{3} $^{n}/_{1}$ la corrente tendeva a diminuire, ma portando la tensione a 5-6 Volts si riusciva a tenerla a 0,005 Ampère.

Per 0,4174 di Ag deposto si ebbe 0,068 di Nb disciolto (Nb $^{1}/_{5}$ calcolato 0,0725).

In altre esperienze in acido nitrico si ebbero resultati consimili.

Interessante è il seguente fenomeno. Se l'anodo di niobio era sottoposto ad una tensione fino a 112 Volts in acido solforico non si aveva passaggio apprezzabile di corrente e il nobio si copriva di uno strato verde iridescente. Se allora lavandolo con acqua si immergeva in HNO^{3} diluito (che non attacca lo strato) si constatava passaggio di corrente con soluzione del niobio visibile per le strie bianche di acido niobico: lo stato verde persisteva per un po' di tempo: poi — come sempre durante tutte le elettrolisi — l'elettrodo si faceva grigio. Immergendo di nuovo in $H^{2}SO^{4}$ diluito la corrente non passava più. smerigliando ora l'elettrodo e sottoponendolo ad una tensione di

30 Volts in H^2SO^4 diluito non si aveva passaggio apprezzabile di corrente e si formava uno strato blù. Tornando a immergere in acido nitrico (dopo lavato con H^2O) la corrente passava ed il niobio si scioglieva formando le solite strie bianche.

Questo fatto presenta una certa importanza indipendentemente dal comportamento del niobio puro anodo in acido nitrico. Perchè qualunque sia la ragione per la quale si constatava in questo caso solubilità in acido nitrico (mentre non si constatava più spiccatamente — come dirò dopo — per il blocchetto compatto di niobio) rimane il fatto che in due elettroliti ad anione ossigenato si verificano attraverso uno stesso strato questi due fenomeni opposti: per l'acido solforico non si ha passaggio di corrente, per l'acido nitrico invece si ha con trasporto di ioni niobici in soluzione. Questo verosimilmente significa che l'ione scaricantesi all'anodo non è lo stesso nei due casi (quindi non è lo OH ione) e perciò dovrebbe essere nell'un caso lo $SO^{4''}$ e nell'altro lo $NO^{3'}$ e questo dimostrebbe che l'impedimento alla corrente è dovuto non soltanto alla proprietà dello strato formantesi in primo momento sull'elettrodo, ma anche alla qualità degli ioni che lo debbono attraversare. Questo fatto è confermato da altre esperienze che riferirò dopo ed è del resto stato notato anche per l'alluminio [1].

Oltrechè in acido nitrico si avevano fenomeni di soluzione anche in nitrati come Nb $^1/_5$ con formazione di acito niobico.

In $NaNO^3$ $^n/_1$ feci anche una esperienza a 0° a 0,05 amp. riunendo così le condizioni presumibilmente più adatte al passivamento, cioè bassa temperatura e alta densità di corrente (1 amp. per 5 cm^2 approssimativamente). Si ebbe per 0,5990 di Ag deposto 0,1018 di Nb disciolto (Nb $^1/_5$ calcolato 0,1038).

In acido acetico $^n/_1$ e in acidi fluoridrico si ebbe la stessa solubilità come Nb $^1/_5$. In acido fluoridrico però non si constatava la solita opalescenza e la formazione di precipitato, come è naturale, essendo l'acido niobico solubile in acido fluoridrico. Le elettrolisi si eseguirono in recipiente paraffinato senza diafragma: con una tensione di 0,10 volts passava già una corrente di 0,015 amp.: si ebbe per 0,7125 di Ag deposto 0,1286 di Nb disciolto (Nb $^1/_5$ calcolato 0,123).

(1) **W. W. Taylor e J. K. H. Inglis. Proc. Loud. R. Soc. 18, 301. Cfr. Jahrb. d. Elektroch. X. pag. 439.**

In bromuri si aveva liberazione di bromo accanto a formazione di acido niobico. Questo avveniva anche in soluzioni diluitissime di bromuro, p. e. in KBr $^n/_{20}$. In KBr $^n/_1$ a 0,01 amp. (Tens. 2,20-3,10 volts) si aveva per 0,6835 di Ag deposto 0,0814 di Nb disciolto (Nb $^1/_5$ calcolato 0,118). In KBr $^n/_{20}$ a 0,01 amp. (Tens. 3,6-4,7) si aveva per 0,4671 di Ag deposto 0,0646 di Nb disciolto (0,0809 Nb $^1/_5$ calcolato).

Analogamente in ioduri si aveva separazione di iodio accanto a soluzione di niobio.

I risultati sperimentali ora riportati si riferiscono come ho già detto al niobio in blocchetti non ben compatti. Il blocchetto di niobio compatto si comportava invece un po' diversamente.

Qui l'impedimento al passaggio della corrente si manifestava in un modo più spiccato e più generale. In tutti gli elettroliti ossigenati (solfati, carbonati, bicarbonati, bicromati, alcali, borati) compresi l'acido acetico, l'acido nitrico ed i nitrati per i quali gli altri blocchetti di niobio presentavano fenomeni di solubilità si aveva per questo blocchetto compatto la formazione dello strato e l'impedimento alla corrente. A tensioni assai alte (superiori sempre a 50 volts) si udiva talvolta dall'elettrodo uno sfrigolio particolare e si vedevano talvolta anche delle scintilline. Questo comportamento si aveva non solo in tutti gli elettroliti ossigenati, ma anche in solfocianuro ammonico $^n/_{10}$, in acido cloridrico, in cloruri.

Però al chiudere del circuito su 10 volts di tensione in acido cloridrico si aveva per qualche attimo indizio di passaggio di corrente con formazione di strie bianche. Questo indizio di passaggio di corrente si aveva del resto anche in acido nitrico $^n/_1$ se la corrente si chiudeva subito su 20-25 volts. Allora per qualche momento la corrente si manteneva a 0,02-0,03 amp. e si formava gas aderente all'elettrodo e strie bianche. Poi la corrente cadeva a valori minimi. Innalzando ancora la tensione il fenomeno si ripeteva. Ma si trattava sempre di poche diecine di secondi di attività. Come si vede in questi casi si aveva passaggio di corrente perchè non aveva avuto tempo di formarsi uno strato adatto a resistere all'alta tensione applicata alla cella, ma questo strato si formava poi quasi subito. Se si partiva da tensioni minori allora non si aveva neppure uno stato iniziale di attività constatabile.

In acido cloridrico ed anche in nitrati il fenomeno presentava poi anche questa particolarità. Raggiunta la tensione un valore assai

alto (50, 60 volts) si notava uno sfrigolio caratteristico, la corrente saliva allora a sbalzi con forti oscillazioni fino a 0,08-0,12 ampères: contemporaneamente da alcuni punti dell'elettrodo si vedevano venir fuori con forza delle strie bianche. Non si poteva seguir oltre l'esperienza perchè il mastice qualunque si fosse si alterava ora per il forte riscaldamento dell'elettrodo e non si era più sicuri del contatto coll'elettrolita del solo niobio.

Passaggio di corrente si aveva poi anche con questo blocchetto composto in acido fluoridrico, in bromuri e ioduri.

In acido fluoridrico bastava una piccola tensione applicata alla cella (0,20-0,60 volts) perchè l'elettrolisi procedesse a 0,02-0,05 ampère. Si ebbe in diverse esperienze una solubilità superiore a quella Nb $^1/_5$ forse dovuta ad un po' di attacco chimico.

In bromuri (bromuro potassico, bromuro sodico a diverse concentrazioni) l'elettrolisi avveniva con soluzione di niobio e sviluppo di bromo: si formavano le solite strie bianche di acido niobico; l'elettrolisi procedeva in principio con piccola tensione applicata alla cella: per 2 volts si aveva 0,01 ampère. Poi la corrente cominciava a diminuire lentamente ma continuamente. Si poteva però riportaria a 0,01 aumentando la tensione e si manteneva a tale intensità per un po' di tempo. Ma poi cominciava ancora a diminuire, pure continuando a formarsi strie bianche. Così occorreva portare la tensione a valori molto alti (sopra a 30 volts). A queste tensioni l'intensità di corrente diveniva irregolarissima. A tensioni superiori l'elettrodo si scaldava troppo e l'esperienza non si seguiva più bene.

In ioduro potassico le cose procedevano press'a poco nello stesso modo: si aveva separazione di iodio: e dopo qualche ora di elettrolisi la corrente cadeva a valori minimi anche per tensioni alte (60 volts).

È poi da notarsi anche qui che se mantenendo l'anodo in un elettrolita ossigenato si faceva coprire del solito strato in modo che non passasse più corrente e poi si lavava con acqua e si immergeva in soluzione di KBr la corrente almeno per un po' di tempo passava con soluzione di niobio visibile per la formazione di strie bianche. Perchè la corrente passasse era tuttavia necessaria una tensione più alta di quando non si aveva preformato lo strato e la corrente cadeva più rapidamente a valori minimi, da cui non si rialzava poi più anche portando la tensione a 60-70 volts. Questo fenomeno è simile

a quello di cui ho parlato prima per l'acido nitrico dopo formato lo strato in acido solforico e avveniva qui per i bromuri dopochè lo strato era stato formato in diversi elettroliti (solfati, solfocianuri, bicromati, acido borico).

Furono eseguite anche molte esperienze — con questo blocchetto compatto — a diverse temperature (fino a 90°) in diversi elettroliti ossigenati ed in acido cloridrico: si constatava sempre il non passaggio di corrente. Ma queste esperienze erano rese assai difficili dalla malsicurezza della continua e prolungata tenuta del mastice.

Riassumendo, tutti i risultati sperimentali dimostrano che il niobio anodo in tutti gli elettroliti — eccettochè in acido fluoridrico — si copre o tende a coprirsi di uno strato che impedisce il passaggio della corrente. Tuttavia l'impedimento al passaggio della corrente sembra dipendere oltrechè dalla presenza dello strato anche in qualche modo dalla qualità dell'elettrolita come è dimostrato dal fatto che uno strato preformato in un elettrolita dove impedisce il passaggio della corrente non serve a impedirla subito e bene in un altro elettrolita.

Ma si può — dati questi resultati — parlare di uno stato attivo e di una stato passivo quali si potevano supporre dalle enormi differenze di potenziali constatate da Multhmann e Frauennberger?

È certo che in molti casi il niobio anodo tende ad andare in soluzione colla valenza 5, come è dimostrato che questo avviene quando è tolto ogni impedimento al passaggio della corrente. Ma questo impedimento sopravviene o prima o dopo in tutti gli elettroliti eccetto l'acido fluoridrico.

Lo stato che si manifesta allorchè è sopravvenuto questo impedimento è molto diverso dallo stato passivo nel senso comunemente dato a questa parola: qui si ha una delle cosiddette valvole elettrolitiche sulle cui proprietà è stato molto parlato a proposito dell'alluminio e di altri metalli tra i quali anche il niobio stesso.

Dalle esperienze sopra riportate si può soltanto concludere che tutte le volte che la corrente passa attraverso il niobio anodo, il niobio si scioglie colla valenza 5 (per i bromuri si libera contemporaneamente bromo e per gli ioduri si libera iodio). In questo senso il niobio non presenta fenomeni di passività.

Questo tuttavia non è studiabile che molto limitatamente perchè

anche con tensioni piccole per deboli intensità di corrente sopravviene uno stato che impedisce il passaggio della corrente.

Volli anzi ne vedere se negli elettroliti nei quali questo impedimento si manifestava subito per chiusura del circuito su 2-3 volts non si avesse a tensioni inferiori una condizione di attività. E siccome per ragioni ovvie questo non si sarebbe potuto seguire per mezzo di elettrolisi a tensioni tanto piccole cercai di vederlo studiando le variazioni di potenziale del metallo e della intensità di corrente. Se da uno stato di attività iniziale il metallo fosse passato a uno stato di passività o a quello stato particolare in cui il passaggio di corrente si arresta, questo si sarebbe presumibilmente potuto manifestare con uno knick nella curva di polarizzazione.

Le misure vennero eseguite così. Alla cella ad anodo di niobio (catodo di platino: spazio catodico costituito da un vasetto poroso) vennero applicate successivamente tensioni crescenti partendo da tensioni minime. Si misurava intanto il potenziale dell'anodo e si misurava la corrente per mezzo di un galvanometro inserito nel circuito della cella o posto in derivazione secondo i casi. La misura del potenziale avveniva col metodo di compensazione.

Quando occorse si intercalarono nel circuito di compensazione uno o due elementi ausiliari. Fino a 3 Volts circa di tensione applicata alla cella la corrente si derivava da accumulatori. Si proseguì l'esperienza al di là di 3 Volts per vedere come variasse il passaggio di corrente coll'aumentare della tensione applicata alla cella, ma al di là di 3 Volts non si misurò più il potenziale e si adoprò la corrente stradale. Furono eseguite molte esperienze col blocchetto compatto di niobio in acido solforico, in acido nitrico, in acido cloridrico. La linea del fenomeno si conservava la stessa in tutti questi casi, talchè non credo necessario riportare tutte quante le misure eseguite e mi limito a riportare i resultati di una sola esperienza in acido solforico $^{n}/_{1}$.

Per ogni tensione applicata alla cella, la corrente salita dapprima ad un certo valore cadeva lentamente ma continuamente ed occorreva aspettare molto tempo, talvolta diverse ore perchè raggiungesse il suo valore di equilibrio. Frattanto variava di continuo anche il potenziale assumendo valori sempre più negativi. (Per segno del potenziale si prende quello della soluzione).

Prima di cominciare la misura l'elettrodo veniva ben smerigliato.

E si aveva in acido solforico $^n/_1$:

Potenziale del niobio (elettrodo H = O)

Subito	— 0,237
Dopo 15 minuti	— 0,313
» 30 »	— 0,330
» 45 »	— 0,340
» ½ ora	— 0,355
» 4 ore	— 0,374
» 4 ½ »	— 0.374
Dopo un colpo di corrente	— 0,4140

Si cominciava così la misura e si aveva:

Tempo in ore e min.	Tensione in Volta	Intensità in Amp. 10^{-7}	Potenziale (Elettrodo a H = O)
0h	0,10	58	— 0,550
» 5'	»	62	0,561
» 12'	»	42	0,568
» 20'	»	36	0,578
» 25'	»	33	0,583
» 30'	»	30	0,593
» 40'	»	25	0,604
» 55'	»	23	0,608
1h 0'	»	18	0,618
» 10'	»	17	0,624
» 10'	0,30	105	0,783
» 15'	»	99	0,783
» 20'	»	60	0,835
» 45'	»	35	0,873
2h 0'	»	19	0.919
3h 0'	»	10	0.940
» 0'	0,60	105	1,168
6h 0'	»	8	1,351
» 0'	0,90	130	1,637
» 30'	»	133	
7h	»	120	1,664
» 30'	»	112	1,678

Tempo in ore e min.	Tensione in Volta	Intensità in Amp. 10^{-7}	Potenziale (Elettrodo a $H = 0$)
Dopo una notte 19^h	0,90	10	1,874
19^h 0'	1,20	229	1,993
» 30'	»	198	2,012
20^h	»	176	2,018
21^h	»	134	2,067
» 20'	»	99	2,118
» 45'	»	81	2,142
22^h 45'	»	56	2,186
24^h	»	43	2,208
25^h	»	36	2,223
26^h	»	34	2,233
26^h	1,50	124	— 2,560
27^h	»	97	2,579
28^h	»	74	2,580
30^h	»	50	2,644
33^h	»	31	2,690
33^h	1,80	80	3,000
Dopo una notte (43^h)	»	25	3,097
43^h	2,10	37	3,273
45^h	»	37	3,286
48^h	»	36	3,296
48^h	0	0	0,046
Smerigliando si aveva			0,245

Applicando ora la corrente stradale si aveva:

0^h	2	
0^h 15'	»	62
1^h	»	86
3^h	»	49
3^h	4	1116
3^h 15'	»	620
3^h 10'	»	124
5^h	»	86
5^h	6	992
5^h 15'	»	644
8^h	»	86

Tempo in ore e min.	Tensione in Volta	Intensite in Amp. 10^{-7}	Potenziale (Elettrodo a H = O)
8^h	8	892	
8^h 15'	»	682	
Dopo una notte (18^h)	»	124	
18^h 5'	10	806	
18^h 15'	»	930	
19^h	»	496	
21^h	»	414	
22^h	»	310	
24^h	»	248	
24^h	15	2046	
25^h 45'	»	843	
30^h	»	372	
30^h	20	1550	
Dopo una notte $(40)^h$	»	1054	
40^h	30	4960	
40^h 15'	»	4960	
43^h	»	3720	
44^h	»	1959	
45^h	»	1671	
46^h	»	2234	
47^h	»	2046	
47^h	40		
50^h	»	6100	
52^h	»	4650	
53^h	»	4526	
Dopo una notte (63^h)	»	4960	
63^h	50	1,5 milliamp.	
63^h 10	»	diminuito	
63^h 10	0		

Subito dopo aperto il circuito il potenziale era — 0.456.

Smerigliando si aveva — 0.1826.

Come ho già detto, in acido cloridrico ed in acido nitrico la linea del fenomeno si conservava la stessa, cioè per ogni tensione la corrente subiva un abbassamento lento e continuo e frattanto il potenziale cadeva a valori sempre più negativi. In acido cloridrico su-

perata la tensione il valore di 30 volts cominciavano a formarsi violentemente le strie bianche con riscaldamento dell'elettrodo e sfrigolio: la corrente saliva. Interrompendo subito e misurando il potenziale si aveva — 0.1182 ma poi esso diveniva subito più negativo.

Le misure sopra riportate non danno indizio che esista anche a tensioni minime uno stato di attività. I valori anormali del potenziale misurati in queste condizioni sono — per quanto la misura si lasciasse eseguire con certezza e con precisione sufficienti — assai discutibili, perchè il formarsi dello strato rende subito assai complicate le condizioni della superficie che si trova a contatto coll'elettrolita, ma quello che qui si voleva vendere era se non esistesse una condizione iniziale diversa da quella in cui il passaggio di corrente non avviene.

Dalle esperienze sopra riportate non se ne ha indizio: il progressivo cadere della corrente e del potenziale indicano — mi sembra — il formarsi dello strato sull'anodo.

Esistono delle condizioni optimum per la formazione di questo strato affinchè esso funzioni nel miglior modo da impedimento alla corrente, ma sembra che lo strato si formi subito comunque piccola sia le tensione applicata.

È stato detto prima che applicando una tensione iniziale di circa 10 volts alla cella con niobio anodo in acido cloridrico e di circa 20 volts in acido nitrico si ha per qualche tempo passaggio di corrente con formazione di strie bianche.

Invece negli stessi elettroliti applicando tensioni minime si ha come si è detto ora — caduta continua di corrente e di potenziale cioè presumibilmente formazione di uno strato impermeabile alla corrente. Questi due fatti non sono in contradizione. Evidentemente certi ioni e forse tutti benchè in misura tanto diversa, che per alcuni si può praticamente parlare di impermeabilità possono traversare lo strato finchè esso non è completamente formato, ma occorre una certa tensione perchè l'ione superi l'ostacolo frapposto al suo passaggio e questa tensione è tanto più alta quanto più lo strato si avvicina alle condizioni di completa formazione. Questo spiega anche perchè cercando le condizioni più opportune Schulze ha ottenuto valvole di niobio che anche in HCl ed in altri elettroliti impedivano la corrente persino per 300 volts di tensione applicata alla cella:

In conclusione i fenomeni anodici del niobio sono a mio vedere da interpretrarsi così.

L'anodo di niobio si copre subito nel primo momento dell'elettrolisi di uno strato che ostacola il passaggio degli ioni.

Questo sembra avvenire in tutti quanti gli elettroliti (ad eccezione dell'acido fluoridrico): soltanto l'impermeabilità di questo strato è diversa per i diversi elettroliti.

Per alcuni — per esempio per l'acido solforico, per i carbonati i borati etc. — è grandissima per cui basta uno spessore minimo dello strato perchè il passeggio della corrente sia impedito.

Per altri elettroliti (es. acido cloridrico e nitrico) si ha temporaneo e brevissimo passsggio di corrente se per un dato grado di formazione dello strato la tensione è sufficientemente forte, ma quasi subito si raggiungono le condizioni di impermeabilità alla corrente. Finalmente per altri elettroliti (p. e. bromuri) la corrente passa più a lungo e più durevolmente. Questo avviene anche se l'anodo è coperto di uno strato che in elettroliti del primo e del secondo tipo impedisce il passaggio di corrente. Ma in ogni caso in progresso dell'elettrolisi lo strato si completa e si arriva anche qui alla impermeabilità.

Tutte le volte che il passaggio della corrente avviene si hanno in prevalenza fenomeni di solubilità secondo la valenza 5.

Cosicchè il comportamento del niobio differisce da quello dei metalli propriamente passivi perchè per il niobio è visibile la formazione di uno strato, perchè questo strato impedisce senz'altro il passaggio di corrente e perchè quando il passaggio di corrente avviene si hanno in prevalenza fenomeni di solubilità.

Se le impurezze contenute nel niobio da me adoperato influiscano sostanzialmente sui fenomeni anodici non potei constatario perchè mi mancava del niobio assolutamente puro. Quanto poi alla differenza di comportamento del blocchetto compatto da quelli non bene compatti essa mi sembra più apparente che sostanziale. La solubilità che permaneva durante tutta l'elettrolisi per il blocchetto non compatto in acido cloridrico ed in acido nitrico si manifestava per il blocchetto compatto solo all'inizio della elettrolisi se la tensione applicata era sufficientemente forte e quando lo strato non aveva avuto il tempo di formarsi bene. Ma questa diversità di comportamento è verosimilmente da riportarsi alla diversità delle proprietà fisiche, visto che

differenze chimiche di costituzione qualitativamente non se ne avevano (quantitativamente non si potevano controllare con esattezza data l'esiguità delle tracce di impurezze). Ho già detto infatti che durante le elettrolisi del blocchetto non compatto si aveva sgretolamento dell'elettrodo ed il precipitato di acido niobico era commisto a polvere ed a scagliette di niobio. Di questo fatto non si aveva traccia col blocchetto compatto. È chiaro che questo sgretolamento costituiva un vero e proprio rinnovamento di superficie. Allora negli elettroliti per i quali lo strato era subito — cioè comunque fosse sottile — completamente impermeabile -- p. e. in acido solforico — non si aveva passaggio di corrente neppure per il blocchetto non compatto (e questo impediva anche lo sgretolamento dovuto appunto alla corrente): invece negli elettroliti per i quali lo strato deve avere un certo grado di formazione perchè sia capace di impedire il passaggio degli ioni, l'elettrolisi poteva iniziarsi anche malgrado che un po' di strato si fosse formato, ma prima che questo crescesse ed arrivasse ad essere impermeabile l'elettrodo si sgretolava con rinnovamento della superficie e praticamente l'elettrolisi procedeva indisturbata.

In questa ipotesi la differenza di comportamento è bene spiegata ed i risultati sperimentali ottenuti col blocchetto non compatto si integrano cogli altri osservati col blocchetto compatto per la interpretazione dei fenomeni anodici del niobio.

Non credo opportuno formulare nessuna ipotesi sulla costituzione e la qualità dello strato di cui ho ripetutamente parlato, perchè mi manca qualunque dato sperimentale in proposito.

Conclusioni.

Malgrado la grande spostabilità di potenziale del Niobio constatata da Muthmann e Frauenberger non si hanno fenomeni veramente paragonabili a quelli che si constatano per i metalli passivi tipici.

In alcune condizioni il niobio anodo si scioglie o tende a sciogliersi generalmente colla valenza 5.

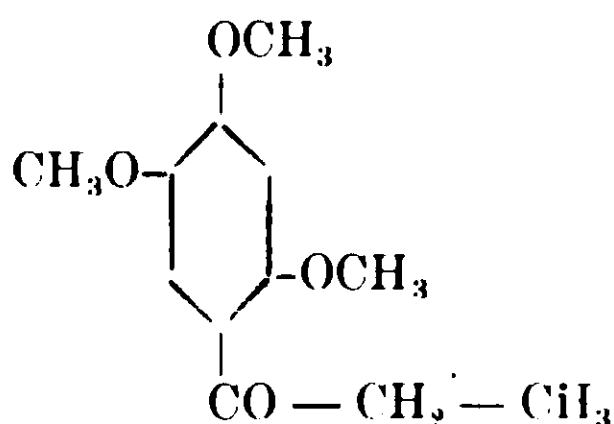
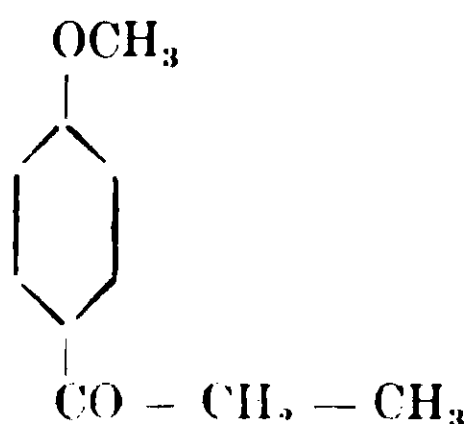
In tutti gli elettroliti però — eccettuato l'acido fluoridrico — sopravviene più o meno rapidamente uno stato di inattività caratterizzato da un impedimento al passaggio della corrente.

Pisa, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Sopra alcuni derivati del 3-4-dimetossi-propiofenone

Nota di E. MARTEGIANI.

Dei derivati metossilici del propiofenone (che possono avere importanza per dar luce sulla questione dei prodotti di disidratazione dei glicoli ottenuti dai composti a catena propenilica) sono stati preparati sinteticamente il 4-metossi-propiofenone ([1]) e il 2-4-5-trimetossi-propiofenone ([2])

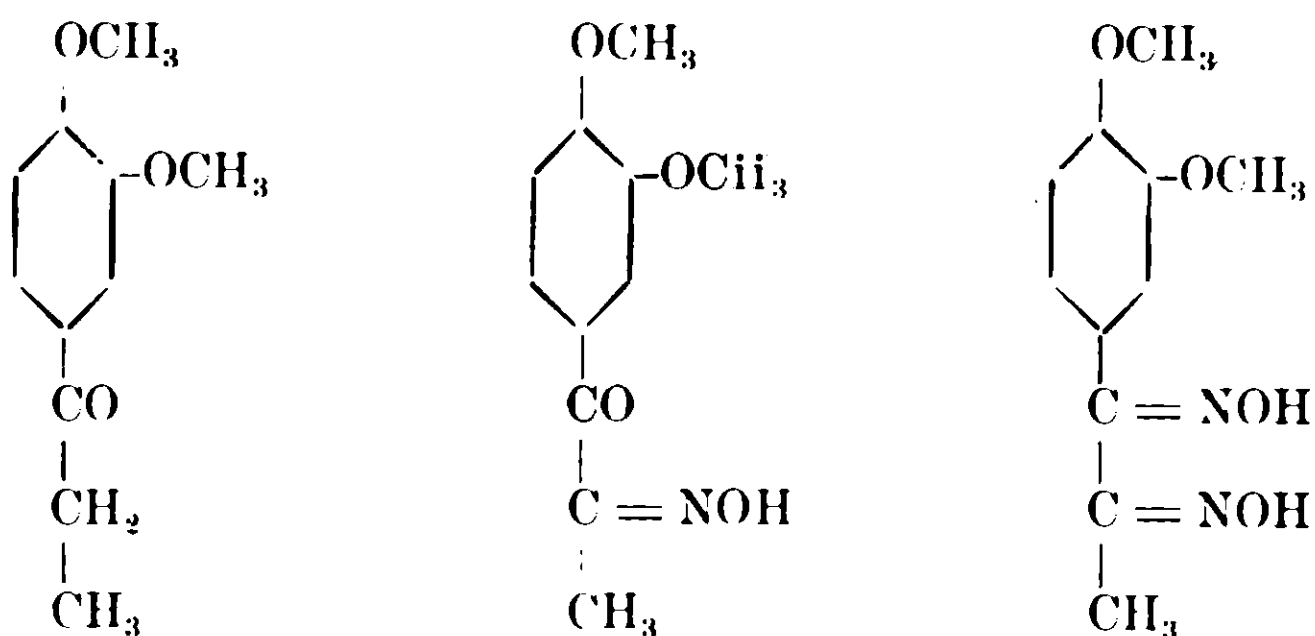
```
  OCH3                          OCH3
   |                             |
  /\                     CH3O-/\
 |  |                        |  |
 |  |                        |  |-OCH3
  \/                          \/
   |                           |
  CO - CH2 - CH3              CO — CH2 — CH3
```

i quali sono stati ritrovati identici al propionil-anisolo e al chetoasarone che erano stati rispettivamente ricavati dall'anetolo e dall'asarone.

In questa Nota descriverò il 3-4-dimetossi-propiofenone che, per consiglio del dott. Bargellini, ho preparato facendo agire il cloruro di propionile sul veratrolo sciolto in CS_2 in presenza di cloruro di alluminio sublimato.

Il propionil-veratrolo che così ho ottenuto è identico a quello che Hell e Portmann ([3]) avevano ricavato dal dibromo-metil-isoeugenolo.

Di questo propionil-veratrolo ho preparato anche molti derivati per caratterizzarlo meglio, analogamente a quanto fu fatto col chetoasarone. Oltre all'ossima, al semicarbazone e al fenilidrazone di questo composto, preparai ancora la monossima del dichetone e da questa la diossima

([1]) Gattermann, Ehrhardt e Maisch, B., 23, 1203 (1890).
([2]) Bargellini, Gazz. Chim. Ital., 41 (2) 43 (1911) — Bargellini e Martegiani, Gazz. Chim Ital., 41 (2) 445 (1911).
([3]) Hell e Portmann, B., 28, 2092 (1895).

OCH_3	OCH_3	OCH_3
C_6H_3 (anello) $-OCH_3$	C_6H_3 (anello) $-OCH_3$	C_6H_3 (anello) $-OCH_3$
CO	CO	$C = NOH$
CH_2	$C = NOH$	$C = NOH$
CH_3	CH_3	CH_3

e anche l'ossima-fenilidrazone, composti tutti che descriverò nella Nota presente.

PARTE SPERIMENTALE

3-4-dimetossi-propiofenone. — La condensazione del cloruro di propionile col veratrolo in presenza di cloruro di alluminio sublimato fu eseguita esattamente nelle stesse condizioni descritte per la condensazione coll'ossiidrochinon-trimetiletere (loc. cit.).

La reazione è però più energica: decomponendo con acqua la massa pastosa rossastra che è il prodotto greggio della reazione, si ottiene un olio che è costituito per la massima parte da 3-4-dimetossi-propiofenone mescolato con poco veratrolo inalterato, che si può separare per distillazione in corrente di vapor d'acqua.

Gr. 40 di veratrolo dettero gr. 32 di propionil-veratrolo.

Quando, nell'eseguire la condensazione si riscalda più a lungo, fra i prodotti della reazione si trova ancora una sostanza solubile negli idrati alcalini (probabilmente *propionil-guaiacolo*) la quale in soluzione alcalina, per azione del solfato dimetilico può essere facilmente trasformata in propionil-veratrolo.

Il 3-4-dimetossi-propiofenone si può ottenere puro e ben cristallizzato facendo svaporare lentamente la sua soluzione alcoolica. Si ha così in bellissimi prismi scolorati fusibili a 58°-59°, come il chetone che Hell e Portmann (loc. cit.) avevano ottenuto dal dibromometil-isoeugenolo.

Sostanza gr. 0,1645 ; CO_2 gr. 0,4100 ; H_2O gr. 0,1085

Donde °/₀ Trovato	C 67,97	H 7,34
Calcolato per $C_{11}H_{14}O_3$	C 68,04	H 7,22.

Si scioglie nell'alcool, acetone, etere acetico, benzolo cloroformio e anche in etere di petrolio a caldo.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla.

Ossima. — Si mescola una soluzione alcoolica di gr. 2,7 di propionil-veratrolo con una soluzione acquosa di gr. 1,5 di cloridrato di idrossilammina e gr. 1 di acetato sodico e si riscalda per 2 ore a b. m. a ricadere. Dopo raffreddamento si deposita una sostanza oleosa che si estrae con etere. Dopo aver distillato l'etere resta un olio giallognolo che, soltanto dopo lunga permanenza in essiccatore, si solidifica. Si può depurare per cristallizzazione dalla ligroina bollente: per raffreddamento si deposita in aghetti prismatici bianchi fusibili a 63°-65°.

Sostanza gr. 0,4580 — N cc. 28 (11° e 756 mm.).

Per $C_{11}H_{15}O_3N$ Calcolato N $^0/_0$ 6,71 ; Trovato N $^0/_0$ 7,25.

Si scioglie molto facilmente nel benzolo e nell'alcool.

Semicarbazone. — Una soluzione alcoolica di gr. 1 di propionil-veratrolo si mescola con una soluzione acquosa concentrata di gr. 1 di cloridrato di semicarbazide e gr. 1 di acetato di potassio. Agitando il liquido a temperatura ordinaria dopo poco tempo si deposita il semicarbazone, che si fa cristallizzare più volte dall'alcool diluito caldo. Aghetti bianchi fusibili a 190°-192°.

Sostanza gr. 0,1848 — N cc. 27,8 (19°,5 e 740 mm.).

Per $C_{12}H_{17}O_3N_3$ Calcolato N $^0/_0$ 16,73 ; Trovato N $^0/_0$ 16,78.

È facilmente solubile nell'alcool e nel cloroformio, poco nel benzolo, nell'acetone e nell'etere acetico, insolubile nell'etere di petrolio.

Fenilidrazone. — Ad una soluzione alcoolica di gr. 2 di propionil-veratrolo si aggiunge gr. 1,1 di fenilidrazina sciolta in poco acido acetico diluito e la soluzione si scalda a b. m. per circa 5 ore, lasciando svaporare in parte l'alcool. Si separa così il prodotto sotto forma di polvere cristallina giallognola che si fa cristallizzare dall'alcool caldo. Fonde a 108°-110°. Lasciandola stare all'aria o in un essiccatore, dopo breve tempo si altera, diventa rosso aranciata e si rammollisce.

Non l'ho potuta quindi analizzare.

Si scioglie molto facilmente nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone.

Azione del nitrito d'amile. — Gr. 5 di propionil-veratrolo si sciolgono in oc. 30 di alcool amilico insieme con gr. 3 di nitrito d'amile e s'aggiunge infine goccia a goccia 8 cc. di HCl concentrato.

Il liquido si colora in rosso e dopo qualche ora si deposita una piccola quantità di una sostanza cristallina.

Si lascia stare per 4-5 ore a temperatura ordinaria e dopo si agita con una soluzione diluita di NaOH finchè questa si colora. Facendo passare una corrente di CO_2 attraverso alle soluzioni alcaline riunite, si deposita il prodotto della reazione come polvere cristallina giallastra. Questo prodotto greggio (gr. 2) si purifica facendolo cristallizzare più volte dall'alcool diluito.

Aghetti bianchi fusibili a 161°-162°.

Sostanza gr. 0,2606 — N cc. 14,2 (14° e 765 mm.).
» » 0,2221 — N cc. 12 (15° e 763 mm.).

Donde per cento Trovato N 6,42 — 6,30
per $C_{11}H_{13}O_4N$ Calcolato N 6,28

Si scioglie facilmente nell'alcool, nell'acetone e nell'etere acetico. Si scioglie un poco ancora nell'acqua, nell'etere di petrolio è insolubile.

Vari tentativi ho fatti per saponificare il gruppo NOH contenuto in questa monoossima e per avere il dichetone, ma tutti sono rimasti senza resultato. Facendola bollire con H_2SO_4 diluito o anche trattandola con nitrito di sodio e HCl si ottiene inalterata.

Quando invece si riscalda a b. m. per 4 ore con un eccesso di nitrito di amile, si ottiene *acido veratrico.* Così, se non ho potuto avere il dichetone, posso almeno dimostrare con questa reazione che la catena laterale nel propionil-veratrolo e in tutti i suoi derivati occupa la posizione 4 rispetto ai due gruppi O — CH_3 (1 — 2).

Diossima. — Gr. 1,7 della monoossima precedentemente descritta furono disciolti in circa 50 ce. di alcool insieme con gr. 0,6 di cloridrato di idrossilammina. La soluzione a cui furono poi aggiunti gr. 1,5 di $BaCO_3$ fu riscaldata a b. m. per circa 7 ore. Si filtra, si fa distillare l'alcool e il residuo si riprende con acqua calda nella quale si discioglie una piccola parte, mentre rimane indisciolta la diossima sotto forma di una polvere rossastra.

Fu purificata sciogliendola in etere acetico e precipitandola con

etere di petrolio, poi fu fatta cristallizzare da benzolo caldo. Polvere cristallina fusibile a 190°.

Sostanza gr. 0,2290 — N cc. 23,4 (17° e 757 mm.).
» » 0,1397 — N cc. 14,0 (19° e 762 mm.).

Donde per cento Trovato N 11,50 — 11,90
per $C_{11}H_{14}O_4N_2$ Calcolato N 11,76

Nell'insieme dei suoi caratteri è identica alla β-diossima che Malagnini [1] aveva ottenuta dal perossido del diisonitroso-metil-isoeugenolo.

Ossima-fenilidrazone. — Gr. 0,9 della monoossima furono disciolti in cc. 20 di alcool e alla soluzione furono aggiunti gr. 0,5 di fenilidrazina sciolta in poco acido acetico diluito. La soluzione fu scaldata a b. m. per 5 ore circa lasciando svaporare in parte l'alcool e aggiungendo infine qualche goccia di acqua. Per raffreddamento si depositò una sostanza giallognola che fu fatta cristallizzare da alcool diluito. Fonde a 209°.

Sostanza gr. 0,1565 N. cc. 18,7 (17° e 750 mm.)
per $C_{17}H_{19}O_3N_3$ Calcolato N % 13,40 Trovato N % 13,62.

Si scioglie facilmente nel benzolo e nell'acetone, è insolubile nell'etere di petrolio. Dal benzolo si può avere cristallizzato in lunghi aghi lanosi.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione giallo-verdastra.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

---

[1] Malagnini, Gazz. Chim. It., 24 (2) 16 (1894).

Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone
Nota VIII di G. BARGELLINI e E. MARTEGIANI.

Dopo che Thiele [1] ebbe trovato quell'elegante metodo di preparazione del triacetato deil'ossiidrochinone che consiste nell'azione dell'anidride acetica in presenza di poco H_2SO_4 conc. sul chinone, e dopo che quindi l'ossiidrochinone divenne così un prodotto più accessibile, Thiele stesso cominciò a studiare alcuni dei suoi derivati. Fra questi egli preparò [2] anche un acido ossiidrochinon-carbonico riscaldando a 100° in corrente di CO_2 l'ossiidrochinone con bicarbonato di sodio e acqua.

Recentemente v. Hemmelmayr [3] nel corso di un suo lavoro sull'azione del bromo sopra alcuni acidi triossi-benzoici, non avendo potuto eterificare il carbossile di questo acido con alcool metilico e acido cloridrico, credè di dovergli attribuire la formula I, nella quale la posizione 2-6 dei due ossidrili renderebbe ragione dell'impedimento sterico alla eterificazione del carbossile.

A noi, che da qualche tempo ci occupiamo di studiare alcuni dei più importanti derivati dell'ossiidrochinone, questa formola non ci sembrò accettabile, perchè è noto che in reazioni analoghe quando un carbossile entra nella molecola di un fenolo polivalente, ha tendenza ad occupare la posizione o- p- agli ossidrili presenti e sarebbe stato quindi più verosimile ammettere la formola II.

Noi abbiamo cercato perciò di decidere in qualche modo la questione se fosse giusta la formola I appoggiata sulla esperienza negativa di v. Hemmelmayr oppure la formula II più corrispondente ai fatti noti sulla influenza direttiva degli ossidrili fenici.

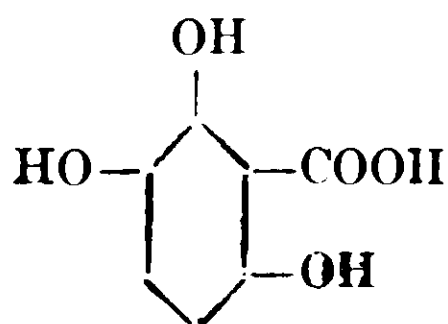
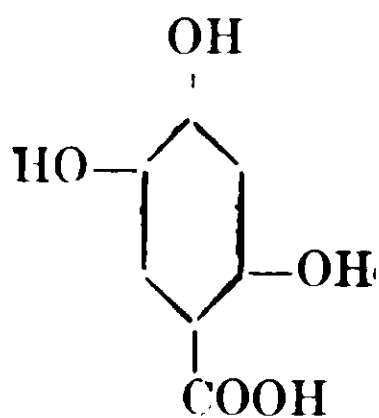
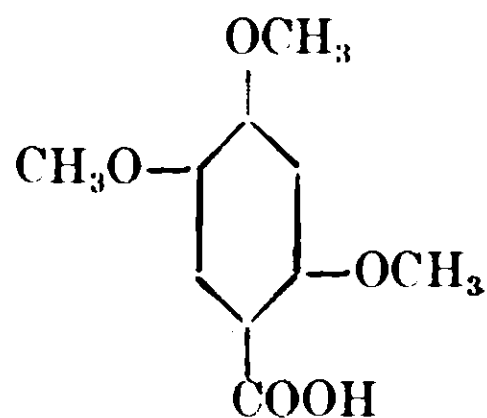
E la questione è stata da noi risolta in favore della formola II, perchè abbiamo potuto trasformare (per mezzo del solfato dimetilico) l'acido ossiidrochinon-carbonico di Thiele in acido asaronico (III).

OH, HO—, —COOH, —OH

I.

OH, HO—, —OH, COOH

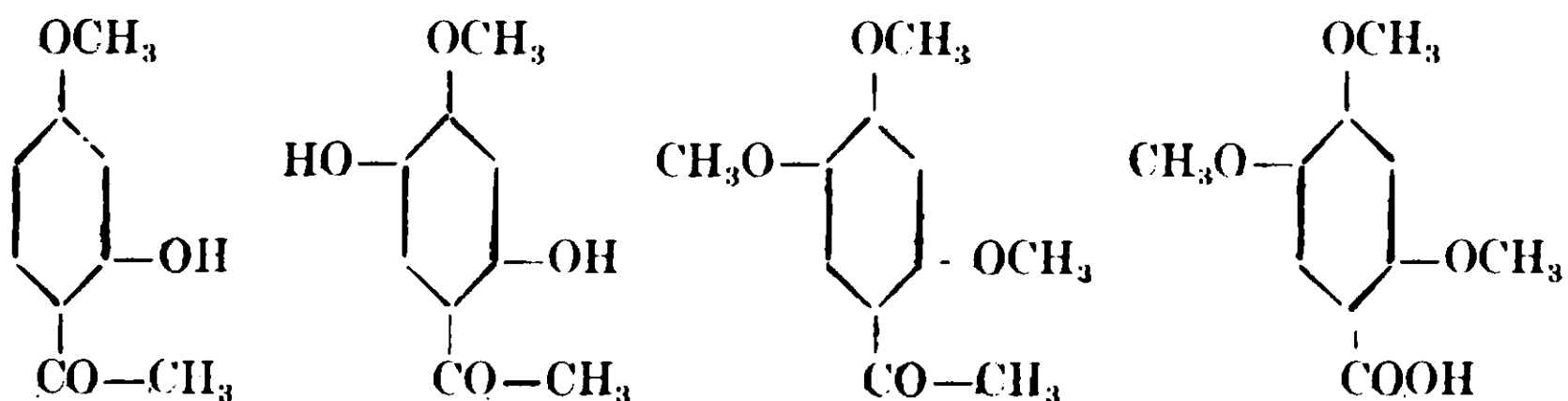
II.

OCH_3, CH_3O—, —OCH_3, COOH

III.

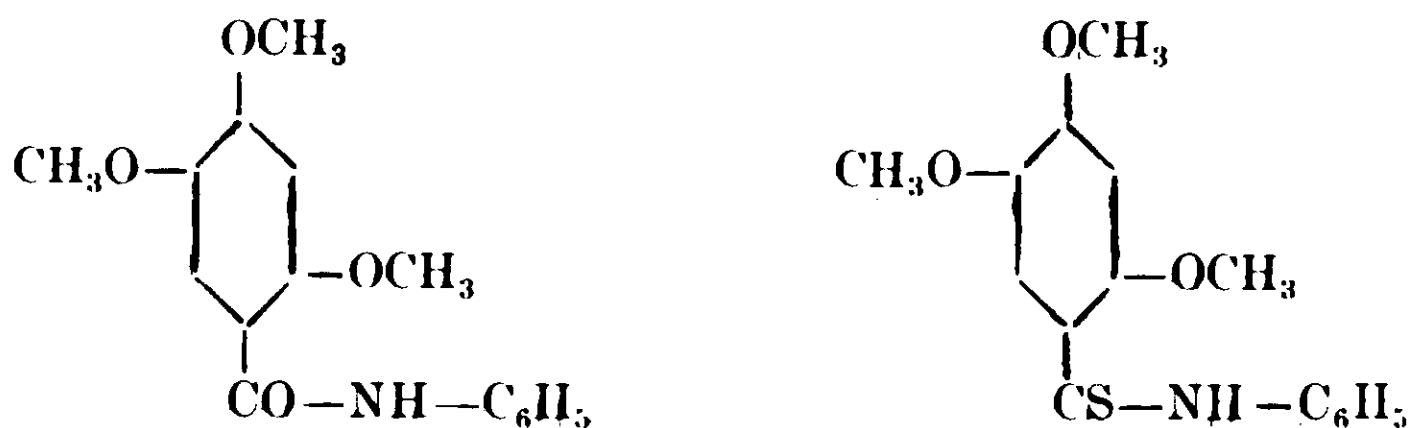
(1) Thiele, B., 31, 1247 (1898); Thiele e Winter, A., 311, 341 (1900).
(2) Thiele e Jäger, B., 34, 2840 (1901).
(3) v. Hemmelmayr, M., 32, 773 (1911)

La reazione in verità non procede quantitativamente e si forma molto ossiidrochinon - trimetiletere e molto esametossi - bifenile, ma pure abbiamo potuto isolare e caratterizzare l'acido asaronico identico a quello che Rizza e Butlerow [1] e Fabinyi e Szèki, [2] ricavarono dall'asarone.

É quindi dimostrato con questa trasformazione che l'acido asaronico non è altro che l'etere trimetilico dell' acido ossiidrochinon-carbonico di Thiele e la formula dell'acido asaronico d'altra parte è dimostrata sperimentalmente dal fatto che si può ottenere per ossidazione del 2-4-5-trimetossi-acetofenone, il quale a sua volta si può ottenere dal peonolo [3].

OCH_3 — OH — $CO-CH_3$ OCH_3, $HO-$ — OH — $CO-CH_3$ OCH_3, CH_3O- — OCH_3 — $CO-CH_3$ OCH_3, CH_3O- — OCH_3 — $COOH$

Non è quindi da mettersi in dubbio la formula III per l'acido asaronico e perciò neanche la formula II per l'acido ossiidrochinon-carbonico di Thiele.

Nella nota presente descriveremo ancora l'anilide e la tioanilide dell'acido asaronico

OCH_3, CH_3O- — OCH_3 — $CO-NH-C_6H_5$ OCH_3, CH_3O- — OCH_3 — $CS-NH-C_6H_5$

che abbiamo potuto preparare facendo agire rispettivamente il fenilisocianato e il fenilsenfolo sull'ossiidrochinon-trimetiletere in presenza di cloruro di alluminio.

(1) Rizza e Butlerow, B., 20, R., 222 (1887).
(2) Fabinyi e Széki. B., 39, 3680 (1906).
(3) Bargellini e Avrutin, Gazz. Chim. Ital., 40 (2) 312 (1910); Bargellini e Aureli, Gazz. Chim. Ital., 41 (2) 590 (1911).

PARTE SPERIMENTALE.

Eterificazione dell'acido ossiidrochinon-carbonico — gr. 50 di ac. ossiidrochinon-carbonico fusibile a 216-218° (preparato secondo le indicazioni di Thiele e Jäger) viene disciolto in circa 100 cc. di alcool metilico e mescolato con 110 cc. di solfato dimetilico. A questa soluzione si aggiungono poco a poco e raffreddando 50 gr. di KOH sciolta in 60 cc. di acqua, si lascia stare a temp. ordin. per qualche ora e poi si riscalda per un'ora a b. m. Quindi si aggiungono altri 110 cc. di solfato dimetilico e altri 70 gr. di KOH sciolta in 80 cc. di acqua e si scalda di nuovo un'ora a b. m.

Il prodotto della reazione è un liquido di color rosso bruno in cui sta sospeso un olio e una sostanza solida.

L'olio non è altro che *ossiidrochinon-trimetiletere* che bolle a 247°.

Il prodotto solido è *esametossi-bifenile*: dopo essere stato cristallizzato dell'alcool, fonde a 175°-177° (1).

É probabile che l'ossiidrochinon-trimetiletere si formi perchè, nell'eseguire la reazione, si riscalda a b. m., cioè in condizioni tali che l'acido ossiidrochinon-carbonico in parte si scinde in CO_2 e ossiidrochinone, il quale viene allora eterificato dal solfato dimetilico.

La formazione dell'esametossi-bifenile d'altra parte è da attribuirsi all'ossidazione che, com'è noto, è capace di subire in presenza di alcali, l'ossiidrochinon-trimetiletere, mentre si forma.

Il liquido alcalino separato per mezzo di estrazioni con etere e per filtrazione dall'ossiidrochinon-trimetiletere e dall'esametossi-bifenile, viene poi acidificato: si precipita allora una polvere cristallina di colore grigio scuro quasi nero. Questa si scioglie pochissimo nell'acqua calda e per raffreddamento si deposita cristallina di colore rossastro. Fonde a 200° circa con sviluppo di gas. La sua soluzione acquosa viene colorata in bleu dal cloruro ferrico. Si tratta probabilmente di un acido ossiidrochinon-carbonico parzialmente eterificato

(1) L'esametossi-bifenile fu identificato anche con la seguente reazione colorata che fu provata per confronto ancora con un esametossi-bifenile di diversa provenienza. L'esametossi-bifenile si scioglie nell' ac. solforico conc. con colorazione rossa; aggiungendo acqua goccia a goccia alla soluzione rossa contenuta in una provetta, senza agitare, lo strato di separazione e si colora in bleu verde che poi passa al verde infine al giallo.

che non ci siamo occupati di studiare, perchè si forma in piccola quantità.

Dopo aver separato per filtrazione questo prodotto non studiato, si estrae molte volte con etere il liquido acido. Dopo aver fatto distillare l'etere, si purifica il residuo cristallizzandolo dall'acqua, dopo ebollizione con carbone animale. Si deposita così l'*acido asaronico* in lunghi aghetti bianchi fusibili a 144°, come l'acido asaronico proveniente dall'asarone; e come questo si scioglie nell'ac. solforico conc. dando una soluzione scolorata che per riscaldamento diventa prima rossa bruna e poi verde.

Anilide dell'acido asaronico. — Una soluzione di gr. 8 di ossiidrochinon-trimetiletere in 20 cc. di CS_2 si aggiunge poco a poco ad una soluzione di 5 gr. di isocianato di fenile in 20 cc. di CS_2 mescolata con 10 gr. di cloruro di alluminio sublimato. Si lascia la mescolanza a freddo per qualche ora, poi si scalda a b. m. per mezz'ora circa e infine si fa distillare il CS_2. La sostanza resinosa rossa che è il prodotto della reazione si decompone con ghiaccio e HCl diluito e poi si fa distillare in corrente di vapore per eliminare un po' di ossiidrochinon-trimetiletere che è rimasto inalterato. Rimane indisciolta nell'acqua una sostanza oleosa rossa che per raffreddamento si solidifica. Si estrae con etere e la soluzione eterea si agita molte volte con soluzione di NaOH finchè questa non si colora più in rosso. Dopo aver fatto distillare l'etere rimane una sostanza solida ancora un po' rossastra che si fa cristallizzare più volte dall'alcool diluito oppure dall'acetone per aggiunta di acqua.

Si ottiene infine l'anilide pura in scagliette di colore bianco sporco fusibili a 144-146°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

Sostanza gr. 0,2354; CO_2 gr. 0,5753; H_2O gr. 0,1285.

Sostanza gr. 0,2182; N cc. 10 (21° e 758 mm.).

Donde %	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{17}O_4N$
C	66,65	66,89
H	6,06	5,92
N	5,18	8,87

Questa anilide dell'acido asaronico è insolubile nell'acqua, facilmente solubile in alcool, acetone, cloroformio, poco in etere e in etere acetico.

Fusa con KOH a 240-250° dà acido asaronico, che dall'acqua cristallizza in aghetti bianchi fusibili a 144°.

Tioanilide dell'acido asaronico. — Gr. 25 di cloruro di alluminio sublimato si mescolano con una soluzione di gr. 12,5 di fenilsenfolo in 50 cc. di CS_2 e a questa soluzione si aggiunge poco a poco una soluzione di 15 gr. di ossiidrochinon-trimetiletere in 50 cc. di CS_2. Il liquido si colora subito in aranciato mentre il cloruro di alluminio va diventando rosso. Si lascia stare a freddo per 5 ore, si scalda per circa mezz'ora a b. m. e si fa infine distillare il CS_2.

Il residuo resinoso rosso si decompone con ghiaccio e HCl diluito e il prodotto della reazione insolubile nell'acqua, si scioglie nell'alcool caldo, dal quale poco per volta per raffreddamento si deposita la tioanilide cristallina gialla, che dopo altre cristallizzazioni dall'alcool raggiunge il punto di fusione 159-160°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

Sostanza gr. 0,3270; N cc. 13,1 (16° e 759 mm.).
Sostanza gr. 0,2983; $BaSO_4$ gr. 0,2325.

Donde %	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{17}O_3NS$
N	4,64	4,62
S	10,71	10,56

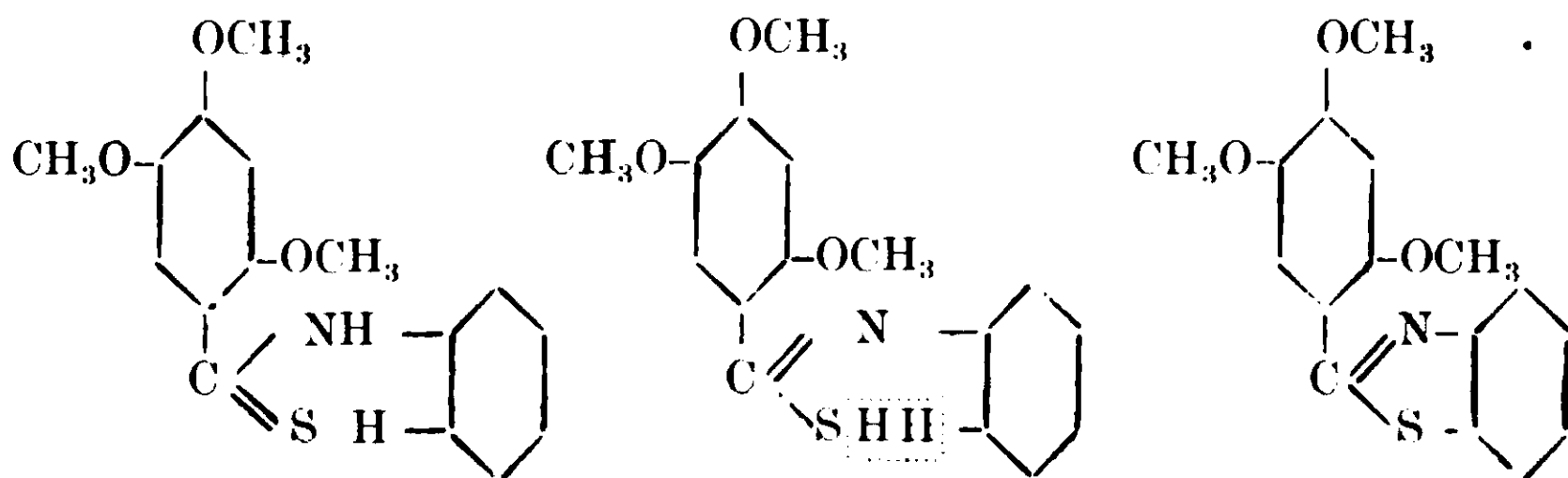
Questa tioanilide dell'acido asaronico è insolubile nell'acqua, solubile a caldo nell'alcool, nel benzolo e nell'acetone.

Si scioglie a caldo nelle soluzioni degli idrati alcalini: gli acidi la riprecipitano inalterata.

Facendola bollire per 5-6 ore con una soluzione alcoolica di iodio, si trasforma nell' anilide dell'ac. asaronico che è cristallizzata in scagliette bianche fusibili a 144°.

Aggiungendo una soluzione di ferricianuro di potassio alla soluzione alcalina della tioanilide, si forma un prodotto di ossidazione che, per analogia con quanto avviene con altre tioanilidi [1] deve esser considerato come *2-4-5-trimetossi-fenil-benz-tiazolo,* formatosi per eliminazioni di 2 at. di H dalla tioanilide

[1] Tust e Gattermann, B., 25, 3528 (1892).
Brüggemann, J. f. pr. Ch., 53, 254 (1893).
Gattermann, J. f. pr. Ch., 59, 572 (1899).

[chemical structures: three formulas, trimethoxyphenyl ring with C(=S)NH–C6H5 / C(=N)(SH)–C6H5 / cyclized C=N–S with benzene ring]

Per ottenerlo si disciolgono gr. 1,3 di tioanilide in una soluzione diluita di NaOH a caldo e alla soluzione si aggiungono gr. 3 di ferricianuro di potassio sciolto in acqua. Si separa subito una sostanza giallastra che si purifica per cristallizzazione dall'alcool. Fonde a 193-195°.

Sostanza gr. 0,2253 ; N cc. 9,5 (16° e 746 mm.).

Donde °/₀ Trovato N 4,80 ; per $C_{16}H_{15}O_3NS$ Calcolato N 4,63.

È insolubile nell'acqua e negli idrati alcalini. Si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo e nell'acetone.

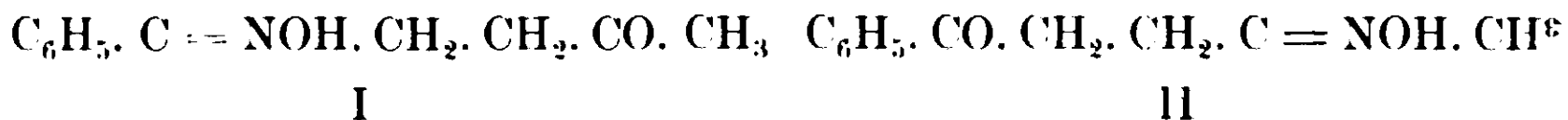
Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Sopra alcuni derivati dell'acetofenonacetone.

Nota di CESARE FINZI.

Deil'acetofenonacetone si conosce una sola monossima ed una diossima.

Paal [1] descrisse per primo una monossima, alla quale egli non decide se debba attribuirsi la formula I o la II.

$$\underset{I}{C_6H_5.C = NOH.CH_2.CH_2.CO.CH_3} \qquad \underset{II}{C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.C = NOH.CH_3}$$

Paal non ottenne la diossima: essa fu preparata da Ciamician e Zanetti [2] da prima indirettamente per azione dell'idrossilamina sull'hh' metilfenilfenilpirrolo, e poi dagli stessi Autori per azione dell'idrossilamina sull'acetofenonacetone.

(1) Ber XVI pag. 2867.
(2) Gaz. Ch. It. 1891 I pag. 245.

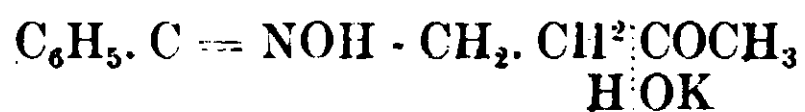
Per quanto è noto sull'influenza che i gruppi negativi esercitano sui gruppi reattivi delle molecole dei composti organici, era da prevedersi che il potere di reazione dei due carbonili dell'acetofenonacetone fosse notevolmente diverso in rapporto con la diversa azione di attrazione o repulsione che esercitano i due radicali estremi. Mi parve quindi non privo d'interesse ricercare quale dei due guuppi $=CO$ entrasse per primo in reazione onde stabilire la costituzione della monossima che si forma da prima costantemente anche se si opera con forti quantità di idrossilamina, e vedere se a questo composto spettasse la forma di una sin o di una anti-ossima.

Dirò subito che nello studio delle ossime dell'acetofenonacetone si incontrano non piccole difficoltà per la facile alterabilità di questi composti, specilmente di fronte ai reattivi acidi come risulta da quanto più avanti espongo.

Tentai di studiare la costituzione della monossima in base ai prodotti di scissione che si ottengono decomponendola con potassa caustica: se vera la formola

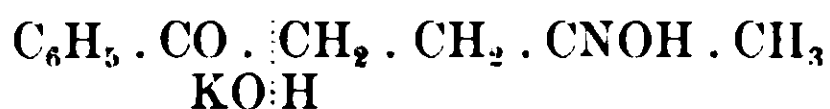
$$C_6H_5.C=NOHCH_2CH_2COCH_3$$

si sarebbe dovuto ottenere etilfenilchetossima e acido acetico:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C=NOH-CH_2.CH^2\vdots COCH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad H\vdots OK \end{array}$$

Per l'altra formola invece

$$C_6H_5.CO.CH_2.CH_2C:NOHCH_3$$

metiletilchetossima e acido benzoico

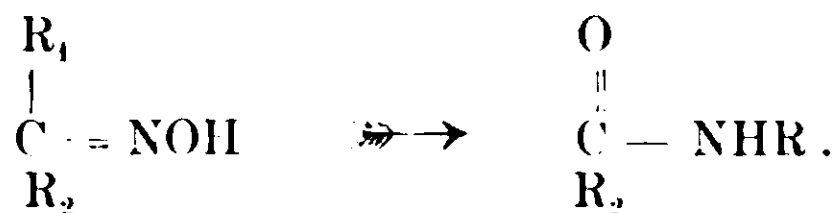
$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO.\vdots CH_2.CH_2.CNOH.CH_3 \\ \qquad\quad KO\vdots H \end{array}$$

Non ottenni però una scomposizione così piana: la monossima si decompone dando numerosi prodotti nessuno dei quali però, risponde ad alcuno di quelli indicati nelle equazioni.

Le trasposizioni di Beckmann hanno servito in molti casi a farci conoscere la configurazione della chetossina primitiva dai prodotti ottenuti nelle trasformazioni, ed è così che esse vennero utilizzate in molti casi per opera sopra tutto dell'Hantzsch ed allievi.

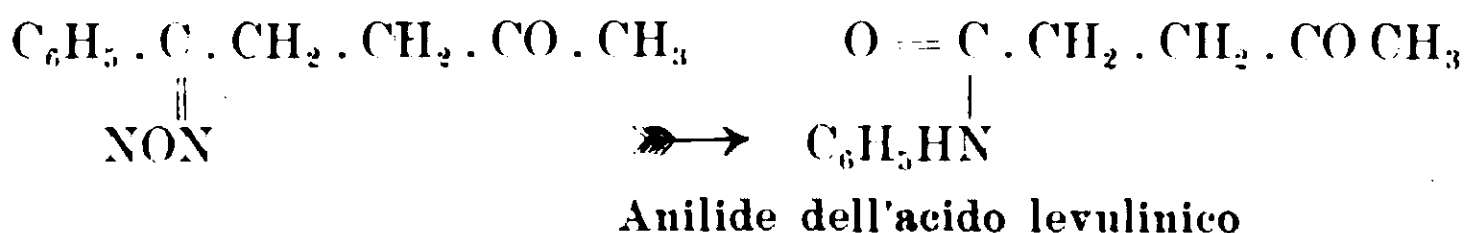
É noto che quali agenti della trasformazione furono usati mezzi energici come H_2SO_4, HCl, CH_3COCl, acido acetico con anidride acetica: poi per evitare che per l'azione troppo energica di quegli agenti non avesse luogo una parziale stereoisomerizzazione nell'ossima

stessa si studiò l'azione del PCl_5, $POCl_3$, $C_6H_4SO_2Cl$ in soluzione eterea e cloroformica ecc.

Alcuni acidi e cloruri dei radicali acidi trasformano l'ossima nella corrispondente ammide:

$$\begin{matrix} R_1 \\ | \\ C = NOH \\ R_2 \end{matrix} \quad \longrightarrow \quad \begin{matrix} O \\ \| \\ C - NHR. \\ R_2 \end{matrix}$$

e nel mio caso, per una antiossima ad esempio:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3 \\ \| \\ NOX \end{matrix} \quad \longrightarrow \quad \begin{matrix} O = C . CH_2 . CH_2 . CO\,CH_3 \\ | \\ C_6H_5HN \end{matrix}$$

Anilide dell'acido levulinico

Ma le trasformazioni di Beckmann si compiono in generale assai più facilmente per le ossime dei monochetosi che non per le ossime dei dichetoni: nelle prove da me eseguite pur mettendomi nelle più svariate condizioni d'esperienza, l'ossima si decomponeva sempre in acetofenone, acetofenonacetone e in sostanze resinose rosse. Data la facilità per la quale l'acetofenonacetone per azione dell'ammoniaca o dell'acetato d'ammonio in soluzione acetica, dà il pirrolo corrispondente, cosa del resto comune a tutti i γ dichetoni, è assai verosimile che la monossima, con acidi o cloruri dei radicali acidi in solventi anidri usati nelle trasposizioni, elimini una molecola d'acqua, dando un derivato pirrolico, che a sua volta in mezzo acido si trasforma in un rosso di pirrolo. Infatti in tutte le prove la colorazione rossa che si genera va intensamente aumentando sia lasciando a se i prodotti a reagire, sia e più rapidamente quando si riscaldi.

Un agente di trasposizioni, che in alcuni casi ha permesso di giungere a risultati positivi è il cloruro dell'acido benzolsolfonico. Esso agisce sulle ossime in modo diverso: secondo la natura della ossima si possono ottenere prodotti di trasposizione o eteri solfonici: così per esempio facendo agire il $C_6H_5SO_2Cl$ sulle soluzioni alcaline della acetossima o dei suoi omologhi si ottiene un etere solfonico, mentre invece la benzolenonossima subisce la normale trasposizione formando l'anilide dell'acido benzoico (1).

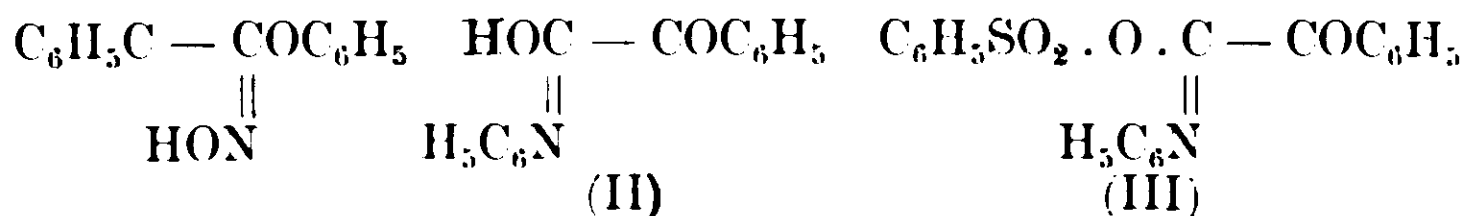
Werner e Piguet (2) che studiarono le trasposizioni di Beckmann

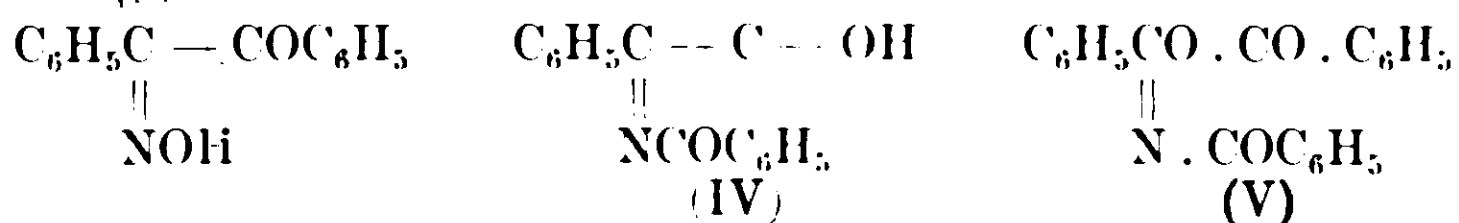
(1) Beri. Ber. XXIV pag. 3539.
(2) Berl. Ber. XXXVII pag. 4295.

per mezzo del $C_6H_5SO_2Cl$ in presenza di alcali o di piridina sulle due monossime del benzile

$$\begin{array}{cc} C_6H_5C - COC_6H_5 & C_6H_5C - COC_6H_5 \\ \| & \| \\ HON & NOH \\ \gamma & \mu \end{array}$$

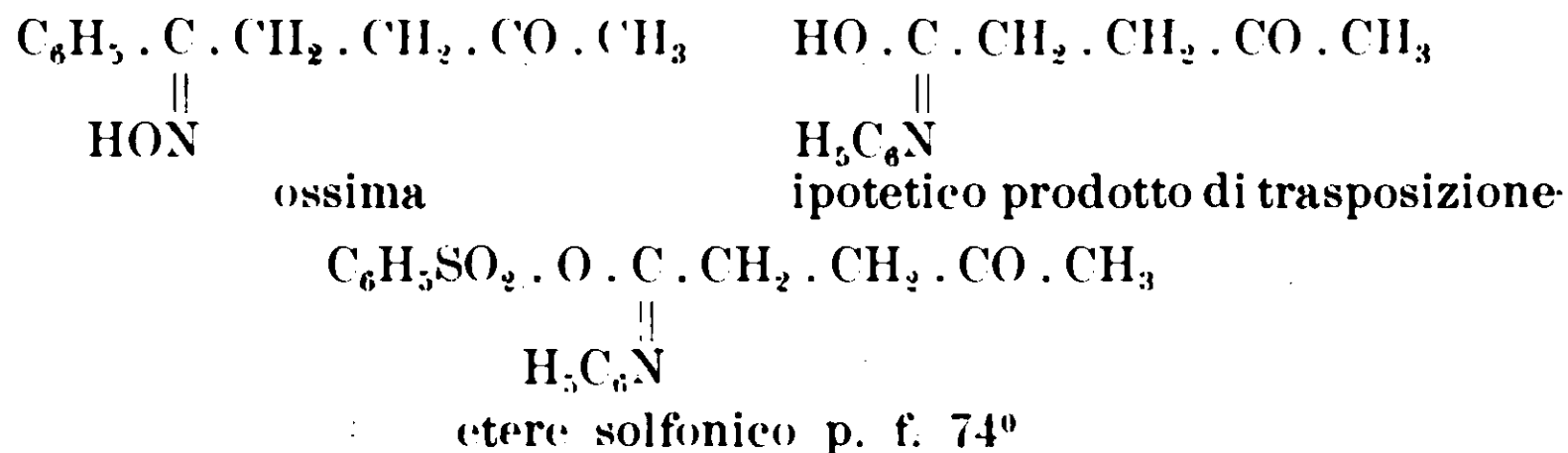
poterono dimostrare che mentre la γ-ossima dà fenilcarbilamina, acido benzoico ed un composto solforato (III) che va considerato come l'etere benzolsolfonico del prodotto di trasposizione (II)

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5C - COC_6H_5 & HOC - COC_6H_5 & C_6H_5SO_2 . O . C - COC_6H_5 \\ \| & \| & \| \\ HON & H_5C_6N & H_5C_6N \\ & (II) & (III) \end{array}$$

la μ-ossima invece forma acido benzoico, benzonitrile, ed un prodotto non solforato (V) che deve considerarsi come l'etere benzoilico del prodotto di trasposizione (IV) dell'ossima:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5C - COC_6H_5 & C_6H_5C - C - OH & C_6H_5CO . CO . C_6H_5 \\ \| & \| & \| \\ NOH & NCOC_6H_5 & N . COC_6H_5 \\ & (IV) & (V) \end{array}$$

Questi risultati sono in accordo con quelli ottenuti da Beckmann e Köster (1) con le trasposizioni delle monossime del benzile mediante il PCl_5 e servirono a dimostrare la struttura di quei composti.

Considerato dunque, che lo studio della monossima dell'acetofenonacetone mediante i comuni reattivi di Beckmann, non ebbe come ho detto, felice risultato, ho creduto opportuno di sperimentare l'azione del cloruro dell'acido benzolsolfonico. Anche nel mio caso ottenni fenilcarbilamina e il composto solforato, il quale per la sua composizione centesimale e per i prodotti di scomposizione che origina può considerarsi come l'etere benzolsolfonico del normale prodotto di trasposizione dell'ossima che ha il gruppo ossimico legato al carbonile vicino al fenile e rivolto verso di esso:

$$\begin{array}{cc} C_6H_5 . C . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3 & HO . C . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3 \\ \| & \| \\ HON & H_5C_6N \\ \text{ossima} & \text{ipotetico prodotto di trasposizione} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C_6H_5SO_2 . O . C . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3 \\ \| \\ H_5C_6N \\ \text{etere solfonico p. f. } 74^0 \end{array}$$

(1) Ann. der Ch. 274, pag. 15.

PARTE SPERIMENTALE.

Monossima dell'acetofenonacetone. — Paal [1] ottiene questo composto mescolando quantità equimolecolari di cloridrato di idrossilamina, di dichetone e di carbonato sodico in soluzione alcoolica diluita: con queste sommarie indicazioni si riesce raramente ad ottenere il composto cristallizzato, e sempre con lievi rendimenti: credo quindi utile dire quali sono le condizioni migliori per questa preparazione.

Una parte di acetofenonacetone viene sciolta in 3. p. di alcool 95°; a questa soluzione se ne aggiunge una acquosa di cloridrato di idrossilamina (in eccesso per formare la monossima) nettamente alcalinizzata con Na_2CO_3: se si ha intorbidamento si aggiungono alcune gocce di alcool sino a che il liquido ritorni limpido: se invece la mescolanza resta limpida bisogna aggiungere acqua sino ad incipiente intorbidamento. Si separa così quasi immediatamente il composto ben cristallizzato che asciugato alla pompa e ricristallizzato dall'alcool diluito fonde a 123°.

Debbo far notare che il rendimento dell'ossima p. f. 123° non è teorico: supponendo che nelle acque madri si trovasse il suo stereoisomero, abbandonai qneste a spontanea evaporazione; si separarono ancora piccole quantità dell'ossima p. f. 123° e infine per evaporazione della maggior parte del solvente si separò una sostanza oleosa che per raffreddamento si rapprende in una massa gialla. Ho sciolto questa sostanza in potassa caustica al 10 °/₀ e saturando la soluzione CO_2 precipitò un composto che cristallizzato dall'alcool diluito presentava lo stesso punto di fusione della diossima dell'acetofenonacetone 108°: l'analisi infatti confermò trattarsi di quella diossima:

Gr. 0,21 di sost. diedero CO_2 gr. 0,4915 e H_2O gr. 0,1850.

Trovato	C °/₀ 63,83	H°/° 7,14
Calcolato per $C_{11}H_{14}N_2O_2$	» 64,08	» 6,80

Azione del $C_6H_5SO_2Cl$ *sulla monossima.* — Seguendo le indicazioni date da Werner e Piguet nel lavoro già citato, ho operato nel modo seguente: 5 gr. di monossima vengono sciolti alla temperatura del b. m. in 25 cm³ di Na OH 10 °/₀: raffreddata la soluzione vi si aggiungono a piccole quantità e agitando di continuo gr. 5 di $C_6H_5SO_2Cl$. Da prima si produce un forte intorbidamento del liquido,

[1] Loc. cit.

ma lasciato in luogo fresco e buio per circa 12 ore, si ritrova al fondo del recipiente una massa giallastra che si manifesta subito cristallina: il liquido emana un acutissimo odore di carbilamina. Il prodotto solido si raccoglie alla pompa, si lava con piccole quantità di alcool diluito per asportare l'eccesso di cloruro benzolsolfonico e si fa cristallizzare dall'alcool concentrato. Esso si presenta in aghetti bianchi, splendenti, poco solubili in etere di petrolio, solubili in benzolo. Fonde a 74°; verso 85°-90° la sostanza fusa arrossa fortemente.

La sostanza diseccata sul cloruro di calcio, diede all'analisi numeri che corrispondono a quelli calcolati per la formula $C_{17}H_{17}O_4SN$.

I	gr. 0,1393 di sost.	diedero	CO_2 gr. 0,3134	H_2O	gr. 0,0697
II	gr. 0,2013	»	» gr. 0,4531	»	gr. 0,0990
III	gr. 0,1572	»	cm³ 5,80 di Az (14° - 758,01 mm.)		
IV	gr. 0,2316	»	gr. 0,1565 di Ba SO_4		

Calcolato per $C_{17}H_{17}O_4SN$	C % 61,63	H % 5,13	N % 4,23	S % 9,66
Trovato I	» 61,35	» 5,56	» —	» —
II	» 61,42	» 5,47	» —	» —
III	» —	» —	» 4,32	» —
IV	» —	» —	» —	» 9,28

La sostanza sciolta in una soluzione alcoolica di KOH al 10 % e scaldata al b. m. a ricadere per qualche tempo si decompone formando fenilcarbilamina: evaporando la soluzione alcalina e fondendo il residuo con alcali si produce fenolo, il che conferma che il prodotto di trasposizione, contiene un gruppo benzolsolfonico. La formazione quindi di fenilcarbilamina, e il contenere il composto un gruppo solfonico può con grande probabilità farci ritenere che il primo gruppo ossinico si attacca al carbonile prossimo al fenile e si trova nella posizione sin rispetto a questo.

Azione della fenilidrazina e della semicarbazide sull'acetofenonacetone. — Paal [1] studiò anche il comportamento dell'acetofenonacetone di fronte alla fenilidrazina: egli ottenne una sostanza p. f. 154°-155° che fu riconosciuta essere fenilimminometilfenilpirrolo: non potè ottenere invece nè il mono, nè il difenilidrazone.

Siccome in qualche caso si è potuto trasformare il derivato ossimico in fenilidrazinico, ho voluto tentare l'azione della fenilidrazina sulla monossima dell'acetofenonacefone.

[1] Beri. Ber. XVII, pag. 914.

Potevano avverarsi precipuamente due casi; o la semplice trasformazione dell'ossima in idrazone, oppure con l'introduzione di un resto idrazinico, la formazione di un composto misto: ma le esperienze che esegui in questo senso non ebbero buon esito.

Come è noto la semicarbazide si comporta rispetto ai chetoni in un modo paragonabile a quello dell'idrossilamina e della idrazina. Tenuto conto che l'acetofenonacetone non dà idrazoni, ma un derivato del pirrolo, mi parve non privo di interessi stabilire se qualche eccezione al normale comportamento presentasse la semicarbazide su questo γ-dichetone. Dalle prove da me fatte l'acetononacetone dimotra un potere di reazione assai pronto e facile sulla semicarbazide: il prodotto che si ottenne sempre corrisponde all'analisi al monosemicarbazone. Le stesse e maggiori difficoltà che si incontrano per la ossimazione di tutti e due i carbonili del chetone, si hanno anche nella resistenza che presenta uno dei carbonati a reagire col gruppo semicarbazinico.

Monosemicarbazone dell'acetofenonacetone. — Questo derivato si ottiene assai facilmente trattando una soluzione alcoolica del chetone con una soluzione acquosa di cioridrato di semicarbazide in presenza di acetato potassico.

Gr. 3.52 di acetofenonacetone (1 molecola) sciolti in 10 cm^3 di alcool, vengono addizionati di una soluzione acquosa di gr. 1.95 di cloridrato di semicarbazide (1 mol.) e gr. 1,96 di acetato potassico (1 mol.): unite le due soluzioni si separa quivi subito un composto bianco, cristallino, che però va a poco a poco arrossando. Dopo un riposo di mezz'ora, si raccoglie alla pompa, si lava con alcool metilico per togliere la resina rossa, e si purifica facendolo cristallizzare dal medesimo solvente: fonde a 191°: è pochissimo solubile nei comuni solventi, abbastanza nell'acido acetico concentrato [1].

[1] L'acetofenonacetone che mi servì nelle presenti ricerche veniva da me preparato seguendo le indicazioni di Paal: il chetone non si presta ad alcuna purificazione, ed io non avevo altro elemento per giudicare della sua purezza se non dalla quantità e dal modo con cui si separava l'ossima. Ora devo far notare che in alcne preparazioni del semicarbazone, partendo da un chetone forse non perfettamente puro, ottenni un prodotto p. f. 255°-253° che all'analisi ha dato numeri che differiscono specialmente nell'azoto da quelli calcolati per il monosemicarbazone dell'acetofenonacetone.

I gr. 0,2986 di sost. diedero CO_2 gr. 0,6752 H_2O gr. 0,1811.
II » 0,2122 » » N cm³ 32,80 (t. 13°,5 Press 744,72).

	C %	H %	N %
Trovato I	61.67	6,73	—
II	—	—	17.84
Calcolato per $C_{12}H_{15}N_3O_2$	61,80	6,43	18,02

Come già dissi feci vari tentativi per ottenere il bisemicarbazone non ottenni quel composto, però osservai quanto segue. Sciogliendo il monosemicarbazone in quanto basta di Acido acetico 90 % e aggiungendovi una soluzione acquosa di cloridrato di semicarbazide e acetato potassico, anche lasciando in riposo lungo tempo non si separa alcun prodotto: diluendo con acqua precipita un composto bianco che fatto cristallizzare dall'alcool metilico fonde a 210°. Ritenendo dal diverso punto di fusione di avere ottenuto il cercato biderivato, feci una determinazione d'azoto: il risultato corrispondeva invece perfettamente alla percentuale d'azoto del monosemicarbazone.

Anche lasciando semplicemente a sè una soluzione acetica di monosemicarbazone, diluendo dopo alcune ore con acqua, si ottiene un prodotto che cristallizzando dall'alcool metilico non presante più il punto di fusione del primitivo composto, ma fonde a temperatura più alta. È forse probabile che l'acido acetico concentrato, operi una trasformazione intramolecolare e dia così origine ad un isomero sterico ma non avendo ora elementi di giudizio e avendo in corso altre esperienze, mi riprometto di ritornare sull'argomento.

Parma, Istituto di Chimica farmaceutica della R. Unversità, 30 agosto 1912.

I gr. 0,2252 di sost. diedero gr. 0,5175 di CO_2 e gr. 0,1276 di H_2O
II gr. 0,2588 » » gr. 0.5933 » gr. 0,1472 »
III gr. 0,2074 » » cm³ 24,85 d'Az (f. 20° press. 754,40).

	C %	H %	Az. %
Trovato I	62,63	6,29	—
II	62,52	6,23	—
III	—	—	13,37
Calcolato per $C_{12}H_{15}N_3O_2$	61,80	6,43	18,02

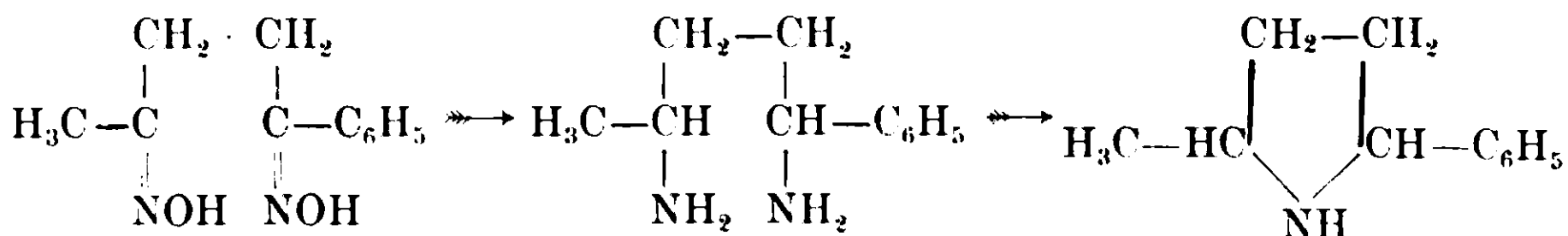
Lo stesso prodotto p. f. 255°-256° ottenni operando su un acetofenonacetone fornito dalla casa Schuchardt.

Sulla 1-metil-4-feniltetrametilendiammina.

Nota di CESARE FINZI.

In un precedente lavoro pubblicato in questo volume della Gazzetta Chimica « Sopra alcuni derivati dell'acetofenonacetone » ho potuto raccogliere come prodotto secondario qualche grammo della diossima di questo γ-dichetone.

Dato l'interesse che presentano i derivati della tetrametildiammina, specialmente per la loro facile trasformazione in derivati tetraidrogenati del pirrolo, i quali vanno essumendo sempre maggiore importanza anche nel campo della chimica biologica, credetti opportuno sperimentare la riduzione della diossima dell'acetofenonacetone, nell'intento di ottenere la metilfeniltetrametilendiammina e da questa per eliminazione di NH_3, arrivare alla αα'metilfenilpirrolidina

$$\begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H_3C-C \quad\quad C-C_6H_5 \\ \| \quad\quad \| \\ NOH \quad NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H_3C-CH \quad CH-C_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ NH_2 \quad NH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H_3C-HC \quad\quad CH-C_6H_5 \\ \diagdown \; \diagup \\ NH \end{array}$$

Dirò subito che dalla riduzione della diossima dell'acetofenonacetone potei ottenere la diammina corrispondente, come lo dimostrano i risultati analitici del cloroplatinato confermati da quelli del derivato dibenzoilico; però data la quantità non abbondante del materiale di cui disponevo, e per il fatto che nelle riduzioni rimane sempre una quantità di diossima inalterata, non potei preparare una quantità sufficiente di base per tentare la sua trasformazione in derivato pirrolidinico. Ciò mi riserbo di fare alla ripresa dei lavori in questo istituto dopo le ferie estive: ora espongo succintamente i risultati ottenuti.

Diossima dell'acetofenonacetone. — Questo composto venne ottenuto per azione dell'idrossilammina sull'αα'metilfenilpirrolo, come anche per azione diretta dell'idrossilammina sul dichetone [1]. In questo modo però si ottengono rendimenti assai scarsi: io ho trovato che la preparazione riesce assai più sicura e con migliori rendimenti se si parte direttamente dalla manossima.

Si scioglie la monossima in soda caustica 10 %, si aggiunge

[1] Gazz. chim. 1891, I, pag. 245.

una soluzione acquosa di cloridrato di idrossilammina in eccesso sul calcolato e si lascia a sè per 24 ore: saturando allora la soluzione alcalina con CO_2, precipita la diossima in forma di fiocchi bianchi che si purificano per cristallizzazione dall'alcool diluito: p. f. 108°.

Riduzione della diossima. — La riduzione della diossima venne eseguita col metodo di Ladembourg, già largamente applicato per la riduzione di ossime di mono e dichetoni. Essa però non è mai completa; ho operato con alcool assoluto, con alcool diluito, con alcool milico, ma nel liquido alcalino resta sempre una certa quantità di diossima inalterata e quindi i rendimenti del prodotto di riduzione sono sempre assai scarsi.

Le condizioni migliori sono le seguenti: 5 gr. di diossima sciolti in 250 cm^3 di alcool a 95° circa, vengono addizionati di 20 gr. di sodio che si aggiungono ai piccoli pezzetti mantenendo la soluzione alcoolica in piena ebollizione. Man mano che la riduzione procede la soluzione si colora in gialliccio e quando una certa quantità di sodio è stata aggiunta, comincia a separarsi una sostanza in squamette bianche e splendenti che con molta probabilità è a ritenersi sia una mescolanza del derivato sodico deil'ossima e di alcoolato. Quando l'aggiunta del sodio è finita si versa nella massa raffreddata un ugual volume di acqua per decomporre l'alcoolato, si distilla tutto l'alcool a pressione ridotta e si estrae la soluzione alcalina con etere. Dalla soluzione alcalina dopo nuova diluizione con acqua si può riottenere della diossima inalterata precipitandola con CO_2; l'estratto etereo invece viene seccato su K_2CO_3. Per distillazione dell'etere si ottiene la base come un olio denso e gialliccio: esso possiede forte reazione basica, odore spennatico, è solubilissimo in alcool, poco in acqua: all'aria assorbe molto rapidamente CO_2; risponde alle reazioni cromatiche dei più comuni reattivi degli alcaloidi, e così col reattivo di Erdman, come con H_2SO_4 concentrato dà colorazione rossa che cambia poi in giallastro, con HNO_3 concentrato dà colorazione rossa, col reattivo di Froehde colorazione rossa poi verde-bruna.

La base viene precipitata dall'acido picrico, dall'$HgCl_2$ e KI, dall'acido fosfomolibdico ecc. ma tutti i precipitati che così si producono sono amorfi e non cristallizzabili, ad eccezione del sólo cloroplatinato.

Tentai di preparare il cloridrato lasciando evaporara nel vuoto su CaO una soluzione della base in HCl, come pure facendo passare

HCl gassoso e secco nella soluzione eterea pure ben secca della diammina: ma nel primo caso ottenni una lacca trasparente giallastra molto igroscopica, nel secondo si separò il cloridrato sotto forma di gocciole oleose e pesanti.

Data la poca quantità di base e il poco materiale da lavoro ch'io avevevo a mia disposizione, non mi fu possibile tentare una rettificazione della base per distillazione frazionata a pressione ridotta: ho approfittato invece del suo comportamento verso l'anidride carbonica per purificarla precipitandola dalle soluzioni eteree ben seccate con una corrente pure secca di CO_2: il carbonato o forse il carbammato che si separa è perfettamente bianco molto deliquescente, verso i 90°-100° si decompone svolgendo CO_2.

Cloroplatinato $C_{11}H_{18}N_2 . H_2PtCl_6$.

Ottenni questo sale sciogliendo il carbonato della base in pochissima acqua, acidificando fortemente la soluzione con HCl concentrato e aggiungendo poi $PtCl_4$ 10 % in forte eccesso: a poco a poco il cloroplatinato cristallizza in bellissimi ciuffi di aghi gialli che a 245° cominciano a imbrunire e a 249° fondono decomponendosi.

Il cloroplatinato non è molto solubile in alcool, abbastanza in acqua: si purifica facendolo ricristallizzare dalla soluzione cloridrica concentrata.

Disseccato sino a peso costante nel vuoto su CaO, come pure in stufa a 110° mostra non contenere acqua di cristallizzazione.

All'analisi ha dato risultati che corrispondono a quelli calcolati per la base derivante dalla completa trasformazione dei due gruppi ossimici in amminici.

Gr. 0,2128 di cloroplatinato lasciarono gr. 0.0702 di Pt.

Trovato	Pt %	32,98
Calcolato $C_{11}H_{18}N_2 . H_2PtCl_6$	»	33.19

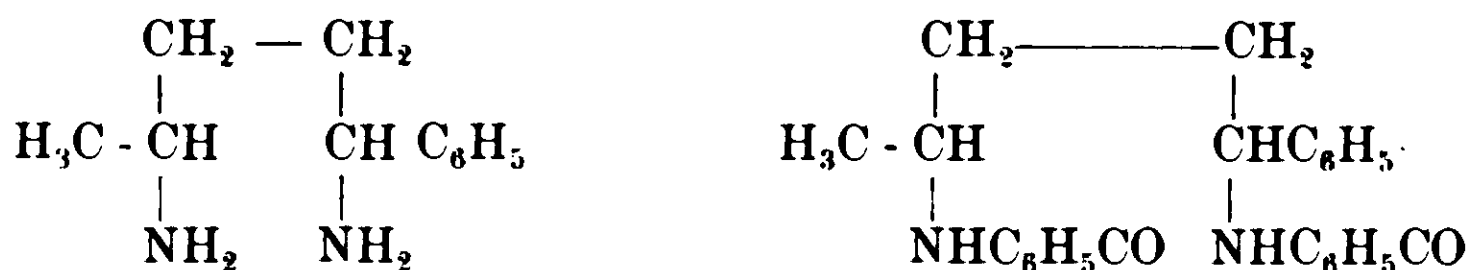
Dibenzoil derivato $C_{11}H_{16}N_2 (C_6H_5CO)_2$

A confermare che la base da me ottenuta era la diammina corrispondente alla diossima ne ho preparato il derivato benzoilico, operando in soluzione alcalina secondo le indicazioni di Schotten e Baumann, nel modo seguente:

Gr. 2 della base sospesa in 150 cm^3 di NaOH 2 % circa, vengono addizionati di piccole quantità di cloruro di benzoile fino a che ne permane l'odore, avendo cura che il liquido mantenga sempre rea-

zione alcalina: si separa così una massa un po' pastosa che lavata abbondantemente con soluziona diluita di NaOH e poi con acqua diviene solida. Fatta cristallizzare dall'etere acetico fonde a 224°; è poco solubile in alcool e in cloroformio.

All'analisi diede risultati che corrispondone bene a quelli calcolati per il dibenzoilderivato della metilfeniltetrametilendiammina.

```
      CH2 — CH2                     CH2————————CH2
      |      |                      |          |
H3C - CH     CH C6H5          H3C - CH         CHC6H5
      |      |                      |          |
      NH2    NH2                    NHC6H5CO   NHC6H5CO
```

I gr. 0.1754 sost. diedero CO_2 gr. 0,4982 H_2O gr. 0,1151
II gr. 0.2161 » » » gr. 0,6138 » gr. 0,1384
III gr. 0.2426 » » » gr. 14,90 (14° - 749,49 mm,)

Trovato	C %	H %	Az %
I	77,46	7,29	—
II	77,46	7,11	—
III	—	—	—
Calcolato per $C_{25}H_{26}N_2O_2$	77,72	6,73	7.25

Istituto di Chim. Farm. della R. Università di Parma - Agosto 1912.

Le leghe ternarie di ferro-nichel-manganese.

Nota di N. PARRAVANO.

In una serie di lavori precedenti ho svolto la teoria dei principali tipi di equilibri nei sistemi a quattro componenti nel caso di assenza di cristalli misti, ed ho illustrato la teoria con ricerche sulle leghe quaternarie di Pb-Cd-Bi-Sn [1]. A completare la discussione sui fenomeni di cristallizzazione nei sistemi a quattro componenti rimaneva perciò a svolgersi la teoria dell'andamento della solidificazione nel caso in cui compaiono cristalli misti. Questo svolgimento teorico

(1) Gazz. Ch. It. *41*, II, 654 (1911); id. *42*, I, 113 (1912); id. *42*, I, 333 (1912); id. *42*, I, 630 (1912).

in parte è contenuto nel lavoro che precede [1], e in parte sarà reso noto in seguito.

Ad illustrare le nuove considerazioni teoriche da me svolte ho voluto studiare e descrivere il diagramma di fusione di un secondo sistema quaternario, in cui — a differenza del sistema Pb-Cd-Bi-Sn — era prevedibile sarebbero comparsi in notevole misura cristalli misti quaternari.

A questo scopo ho scelto le leghe quaternarie di Fe-Ni-Mn-Cu.

Lo studio delle leghe quaternarie suppone la conoscenza dei diagrammi di stato dei sei sistemi binari e dei quattro ternari che i quattro metalli componenti possono formare unendosi rispettivamente a due a due e a tre a tre. Ora, i sei sistemi binari che possono formare Fe, Ni, Mn, Cu sono stati studiati, e, per quel che qui interessa, sono noti con certezza. Non così è invece dei quattro sistemi ternari: di questi è stato studiato solo il diagramma delle leghe ternarie di Fe-Ni-Cu [2].

Rimanevano quindi ancora a studiarsi i tre sistemi ternari Fe-Ni-Mn, Ni-Mn-Cu, Fe-Mn-Cu, prima di intraprendere lo studio delle leghe quaternarie di Fe-Ni-Mn-Cu.

In questa nota descriverò il diagramma di stato delle leghe ternarie di Fe-Ni-Mn, le quali presentano interesse oltre che teorico anche pratico, perchè gli acciai al nichel-manganese sembra che offrano rispetto agli acciai al nichel il vantaggio di un costo notevolmente inferiore [3]. In note successive riferirò sugli altri sistemi ternari e sul quaternario.

I tre sistemi binari comprendenti il ternario Fe-Ni-Mn sono: Fe-Ni, Fe-Mn, Ni-Mn.

Le leghe di ferro e nichel sono state studiate da Guertler e Tamman [4] prima e da Ruer [5] dopo: ferro e nichel formano una serie continua di soluzioni solide, e la curva di fusione presenta un minimo a circa il 67 °/₀ di nichel.

(1) Gazz. Chim. It. *42,* II, 305.
(2) Vogel-Zeit. Anorg. Ch, *67,* 1 (1910).
(3) Guillet-Révue de Métall. *2,* 841 (1905).
(4) Zeit. Anorg. Ch. *45,* 205 (1905).
(5) Metallurgie 7 416 (1910).

Le leghe binarie di ferro e manganese sono state studiate da Levin e Tammann [1]: anche questi due metalli formano una serie ininterrotta di cristalli misti, e la curva di fusione discende con continuità dal punto di fusione del ferro a quello del manganese.

Le leghe di nichel e manganese sono state studiate da Zemczuzny, Urasow e Rykowskow [2]: nichel e manganese sono miscibili in tutti i rapporti allo stato solido, e la curva di fusione è, come quella di Fe-Ni, del tipo III di Roozeboom, presenta cioè un minimo.

Tutte e tre queste serie di leghe presentano delle trasformazioni che si compiono allo stato solido in relazione ai punti di trasformazione del ferro e del nichel; e inoltre le leghe di manganese e nichel a circa 800° presentano un effetto termico tra 36 e 51,5 atomi % di manganese. Le temperature di queste trasformazioni, difficili a stabilirsi nelle leghe binarie, si possono fissare con sicurezza anche minore nelle leghe ternarie; per questo, ed anche perchè il prendere in considerazione queste trasformazioni mi avrebbe portato troppo lontano dallo scopo a cui tendono queste ricerche, non ne ho tenuto conto.

A base delle ricerche sulle leghe ternarie ho assunto in linea generale i diagrammi dei tre sistemi binari quali li dà il Guertler nella sua opera desumendoli da un esame critico dei risultati dei diversi sperimentatori; ma affinchè i miei dati fossero nell'insieme meglio confrontabili fra loro ho ripetuto - quando l'ho creduto opportuno - alcune esperienze con le leghe binarie limiti, ed i risultati di queste ho assunto come costanti dei sistemi binari.

Nel caso presente delle leghe ternarie di ferro, nichel, manganese ho ripetuto alcune esperienze con le leghe di nichel e manganese e di esse sono riportati i risultati nella tabella 1.

Le esperienze con questi metalli presentano notevoli difficoltà dovute sopratutto alla proprietà che ha il manganese fuso di attaccare e rompere la porcellana [3]. Ho dovuto perciò adoperare crogiuoli di magnesia, e difendere con uno strato di magnesia il tubo protettore della pinza termoelettrica.

(1) Zeit. Anorg. Ch. *47*, 136 (1905).

(2) Zeit. Anorg. *57*, 261 (1908).

(3) Heraeus - Zeit. f. Elektroch. *8*, 185 (1902); Levin e Tammann - Zeit. Anorg. Ch. *47*, 137 (1905).

Questa magnesia non poteva però essere spalmata direttamente sulla porcellana, perchè, alle alte temperature in cui si opera, essa forma con la porcellana un composto facilmente fusibile. Perciò prima avvolgevo il tubo di difesa con filo di amianto, e su questo poi spalmavo una pasta di ossido di magnesio.

A questo modo si riesce ad evitare la rottura del tubo di difesa; però lo scambio di calore tra massa fusa e termoelemento è reso più difficile, e quindi si ha una certa incertezza nei gomiti sulle curve di raffreddamento. Anche durante la solidificazione dei metalli puri la temperatura della pinza termoelettrica così protetta non si mantiene costante, perchè, a causa dello scambio di calore reso più difficile, dalla saldatura del termoelemento irradia più calore di quel che arriva dalla massa fusa che solidifica.

Altra difficoltà è dovuta alla facile ossidabilità di questi metalli durante le esperienze. Ho cercato di evitare anche questa il più che possibile operando, come ha fatto Tammann, in corrente di azoto. Sebbene il manganese, nelle condizioni in cui si esperimenta, possa assorbire azoto e formare azoturo, pure, siccome questo assorbimento procede in maniera molto lenta. non si hanno inconvenienti notevoli a servirsene.

Le temperature dei gomiti, quali si deducono dalle curve di raffreddamento determinate a questo modo, dipendono in una certa misura dalle condizioni di esperienza — sopratutto dalla velocità di raffredamento —, e sono perciò sempre più o meno differenti dalle temperature reali di equilibrio. Per avvicinarsi il più che possibile a queste il Tammann ha determinato per ogni lega la curva di raffreddamento e quella di riscaldamento, e, tenendo conto delle rispettive velocità di raffreddamento e di riscaldamento, ha calcolato le temperature di equilibrio.

Siccome la fine della fusione sulle curve di riscaldamento non era ben netta, e d'altra parte la velocità di raffreddamento, nelle mie esperienze, variava, a seconda della tempertura, fra 0°,6 e 0°,8 a secondo e quindi era sempre notevolmente inferiore alle velocità con cui ha lavorato il Tammann, io mi sono senz'altro limitato a determinare le curve di raffreddamento, e mi son servito dei valori avuti a questo modo per la costruzione dei diagrammi. Del resto i valori che il Tammann ha calcolato differiscono solo in qualche caso più di 10°-15° da quelli trovati nelle esperienze di raffreddamento, e differenze

di 10^{0}-15^{0} a temperature così alte rientrano nei limiti degli errori sperimentali.

Come è noto, nel caso dei cristalli misti si può qualche volta stabilire la temperatura vera di saturazione con osservazioni fatte con diversa velocità di raffreddamento: col diminuire della velocità di raffreddamento l'intervallo di cristallizzazione diventa sempre più piccolo finchè in ultimo esso resta costante. Nelle leghe contenenti manganese questo metodo non si può adoperare per l'azione distruttrice che, se l'esperienza dura a lungo, esso ha tempo di esercitare sull'involucro di difesa della pinza. Perciò le temperature finali di solidificazione più sotto riportate non sono le vere temperature di equilibrio, ma solo si riferiscono ad una velocità di raffreddamento di $0^{0},6$-$0^{0},8$ per secondo.

I valori di queste temperature finali di solidificazione dedotti dalle curve di raffreddamento sono però stati corretti tenendo conto che i metalli puri non solidificano a temperatnra costante, ma in un intervallo di temperatura. É stato calcolato per ogni lega un intervallo di cristallizzazione dato dalla formola:

$$\Delta t_{calc.} = (100-x-y)\, \Delta t_{Fe} + x\Delta t_{Ni} + y\Delta t_{Mn},$$

dove x è il contenuto della lega in Ni, y in Mn, e Δt_{Fe}, Δt_{Ni}, Δt_{Mn} sono gli intervalli di cristallizzazione osservati per i metalli puri. Il $\Delta t_{calc.}$ avuto da questa relazione è stato sottratto dal Δt trovato sperimentalmente, e così gli intervalli osservati sono stati riportati al valore che essi avrebbero avuto se durante la solidificazione delle sostanze pure la temperatura si fosse mantenuta costante.

Il ferro adoperato nelle esperienze mi era stato fornito dal Prof. Giolitti, al quale porgo anche qui vivi ringraziamenti, e conteneva le seguenti impurezze:

C	0,050
Si	0,010
Ph	0,042
S	0,003
Mn	0,067.

Il nichel e il manganese erano della casa de Haën. Il nichel conteneva 99,2 $^{0}/_{0}$ di Ni; il manganese era preparato secondo Goldschmidt e conteneva come impurezze:

Fe 0,99
Si 0,57
Al 0,53.

Le leghe sono state preparate fondendo in crogiolo di magnesia in forno tubulare di carbone i tre metalli ridotti in polvere o in trucciolì fini e rimescolati intimamente. Si sono adoperati sempre 30 gr. di miscuglio.

Nelle tabelle che seguono sono riportati i risultati delle esperienze: la tabella 1 si riferisce alle leghe binarie di nichel e manganese, la 2 alle leghe ternarie.

TABELLA 1.

N. d'ordine	Composiz. in percento in peso		Temperat. iniziali di solidificazione	Temperat. finali di solidificazione
	Ni	Mn		
1	100	0	1451°	—
2	80	20	1275	1250°
3	40	60	1015	1005
4	20	80	1090	1060
5	0	100	1246	—

TABELLA 2.

N. d'ordine	Composiz. in percento in peso			Temperat. iniziali di solidificazione	Temperat. finali di solidificazione
	Fe	Ni	Mn		
1	10	10	80	1160°	1140°
2	10	20	70	1130	1100
3	10	30	60	1077	1070
4	10	40	50	1105	1090
5	10	50	40	1150	1122
6	10	60	30	1216	1190
7	10	70	20	1282	1275
8	10	80	10	1378	1360
9	20	10	70	1200	1185
10	20	20	60	1164	1150
11	20	30	50	1155	1140
12	20	40	40	1172	1160
13	20	50	30	1220	1205
14	20	60	20	1298	1272
15	20	70	10	1370	1360
16	30	10	60	1225	1205
17	30	20	50	1206	1190
18	30	30	40	1222	1205
19	30	40	30	1250	1232
20	30	50	20	1313	1295
21	30	60	10	1378	1360
22	40	10	50	1266	1244
23	40	20	40	1260	1240
24	40	30	30	1290	1270
25	40	40	20	1330	1310
26	40	50	10	1385	1365
27	50	10	40	1320	1295
28	50	20	30	1325	1310
29	50	30	20	1350	1330
30	50	40	10	1390	1370
31	60	10	30	1362	1340
32	60	20	20	1372	1360
33	60	30	10	1405	1390
34	70	10	20	1405	1390
35	70	20	10	1432	1420
36	80	10	10	1455	1440

Le temperature finali sono corrette secondo è detto sopra.

Le curve di raffreddamento sono state seguite fino a solidificazione completa delle leghe e non oltre: esse mostrano tutte un intervallo di cristallizzazione entro il quale si compie la solidificazione.

Come poteva prevedersi dal comportamento già stabilito per i metalli a due a due, anche nei miscugli ternari si ha miscibilità allo stato solido in tutte le proporzioni, e in tutto il campo delle concentrazioni, nell'interno del triangolo che ha per vertici Fe, Ni, Mn, non compaiono che cristalli misti ternari.

Con i dati della tabella si può facilmente costruire il diagramma nello spazio, la cui proiezione nel piano è riprodotta nelle figure 2 e 3. Nella figura 1 è indicata la posizione che le composizioni delle leghe studiate occupano nel triangolo delle concentrazioni: i punti

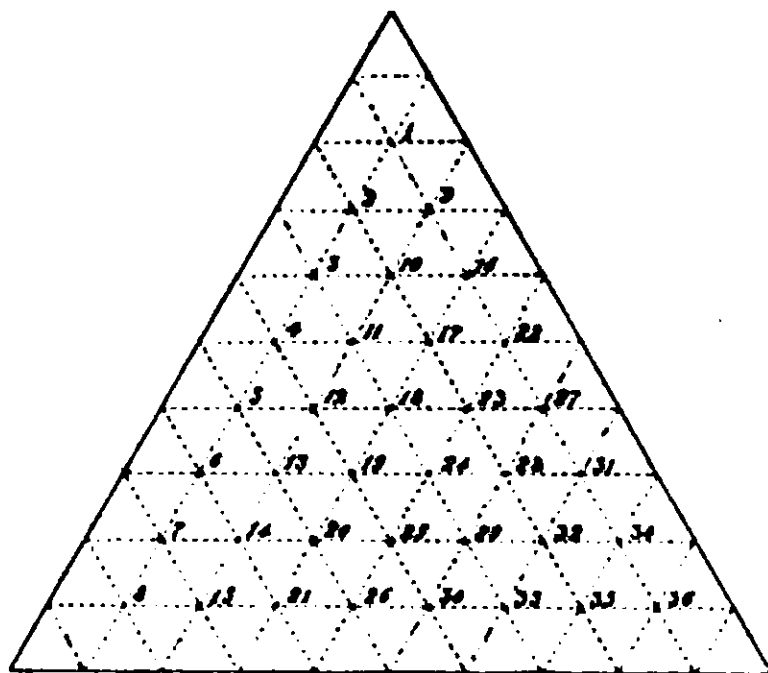



Fig. 1

individuano le composizioni dei diversi miscugli, e i numeri accanto ai punti sono i numeri d'ordine della tabella 2. Nella figura 3 sono disegnate le isoterme di inizio della separazione; nella 2 le isoterme di fine della cristallizzazione. Le prime corrispondono alle intersezioni di piani sezioni paralleli al triangolo base con la superficie iniziale di solidificazione, le seconde alle intersezioni degli stessi piani sezione con la superficie finale di solidificazione. I numeri accanto ai punti nelle fig. 2 e 3 sono le temperature rispettivamente finali ed iniziali di solidificazione dei singoli miscugli. Sovrapponendo la fi-

Fig. 2

Mn

Fe

Ni

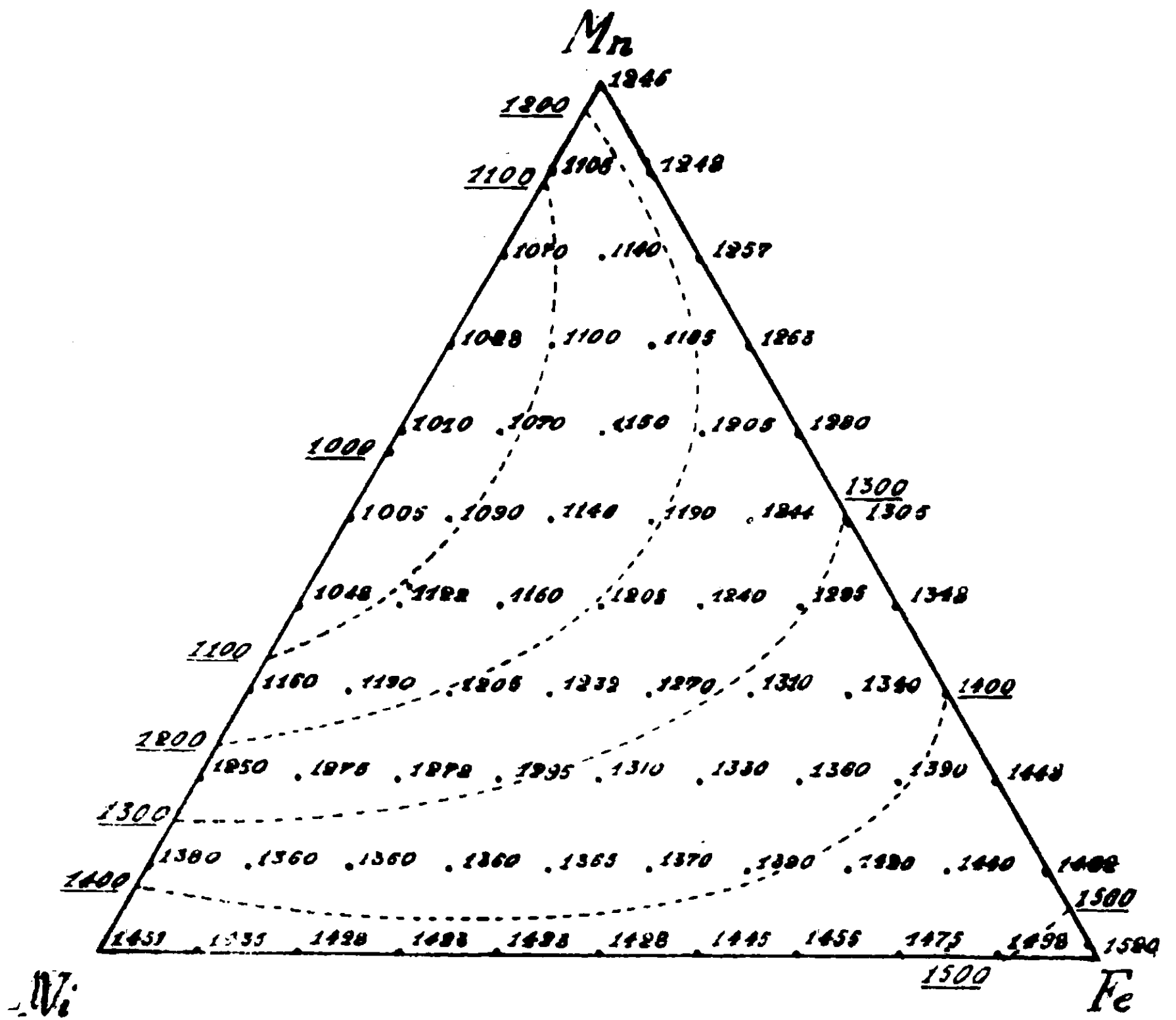



Fig. 2

gura 2 alla 3 si può avere un'idea della posizione relativa delle due superficie.

Per maggiormente chiarire la forma che le due superficie hanno nello spazio ho disegnato nelle figure da 4 a 9 alcune sezioni del

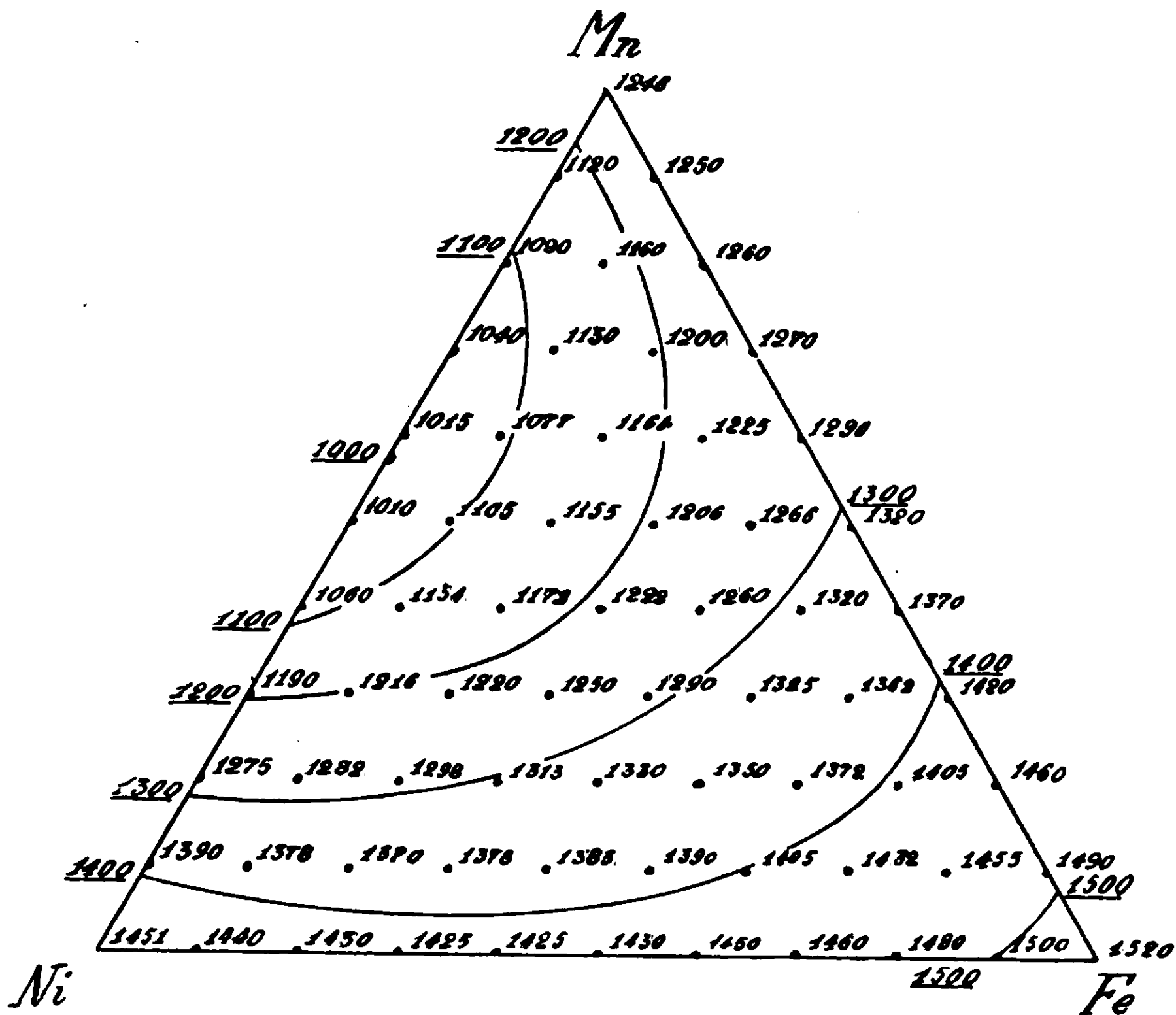



Fig. 3

diagramma nello spazio. Le fig. 4 e 5 rappresentano due sezioni parallele al lato Ni-Mn, l'una al 10 e l'altra al 20 % di Fe; le fig. 6 e 7 rappresentano due sezioni parallele al lato Fe–Ni, l'una al 10 e l'altra al 20 % di Mn; infine le fig. 8 e 9 rappresentano due sezioni parallele al lato Fe-Mn, l'una al 10 e l'altra al 20 % di Ni.

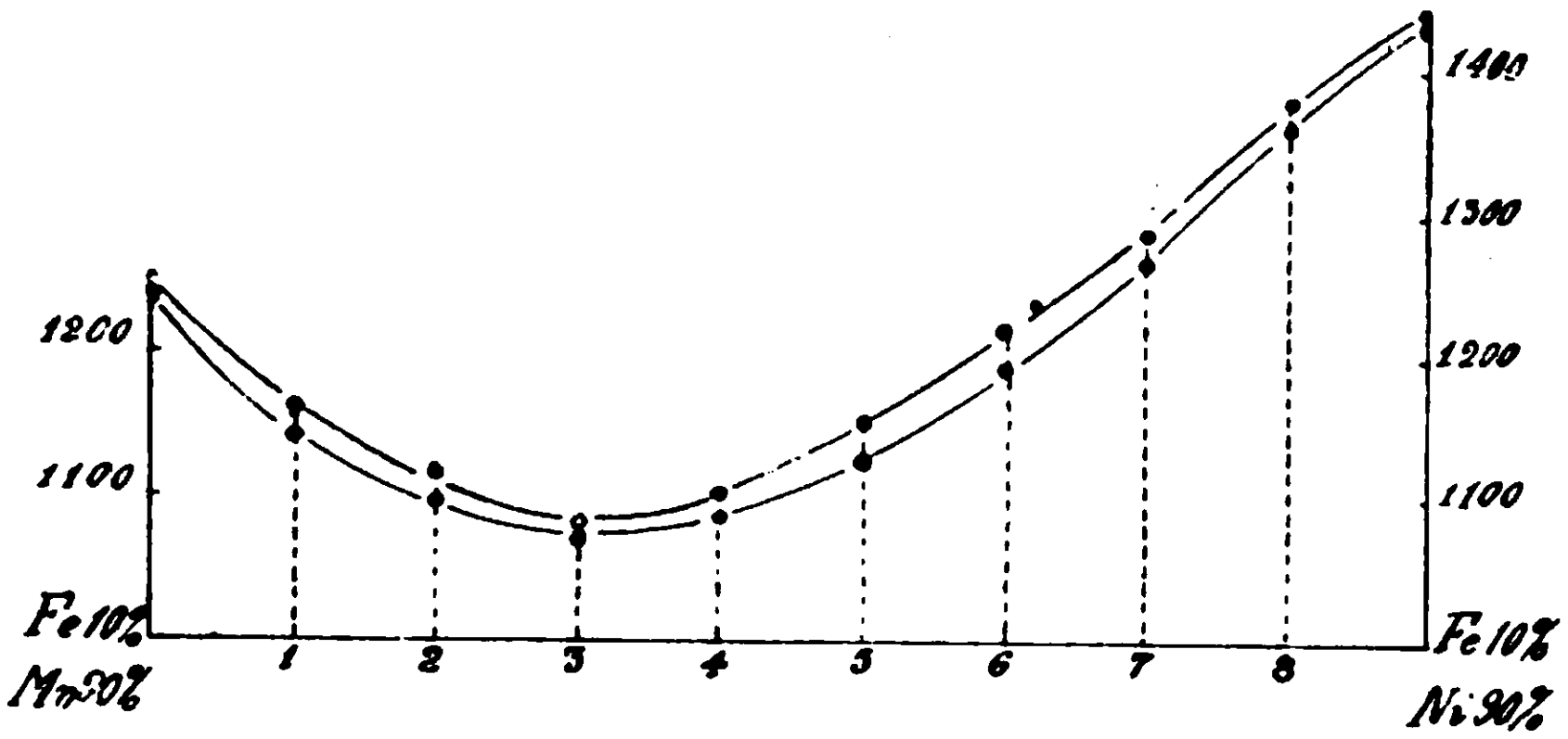



Fig. 4

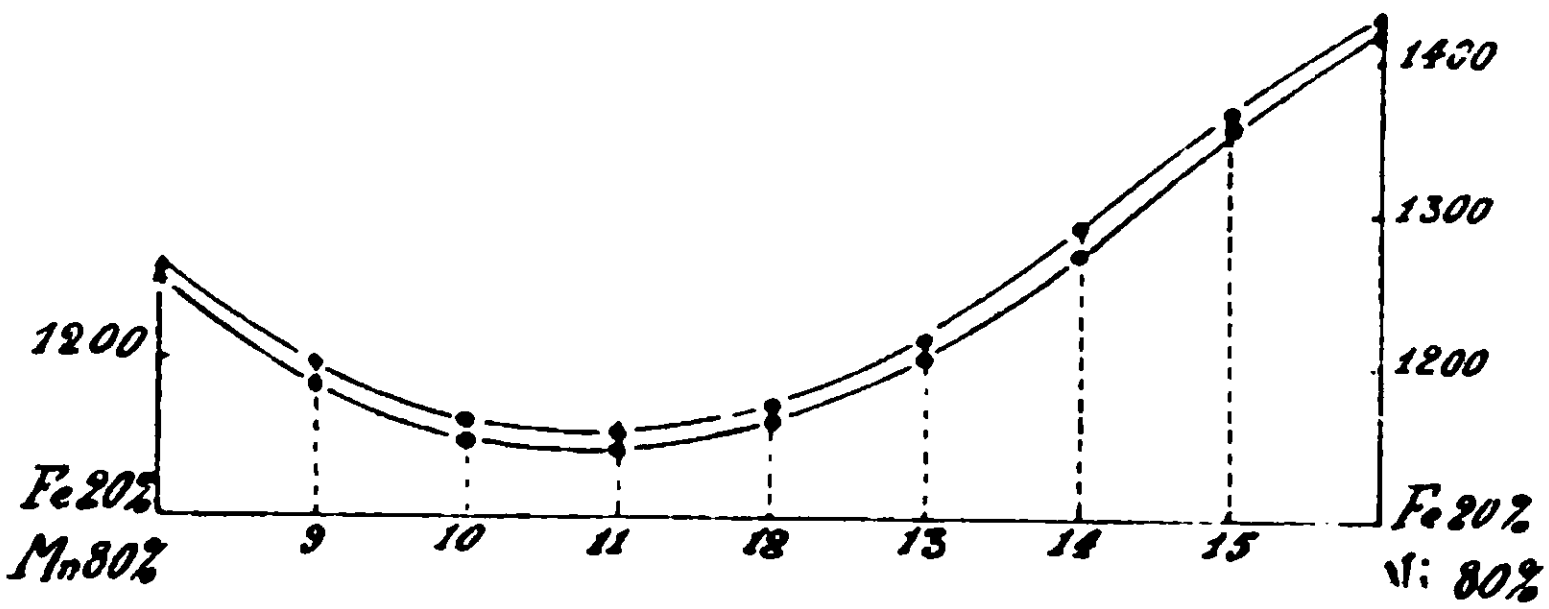



Fig. 5

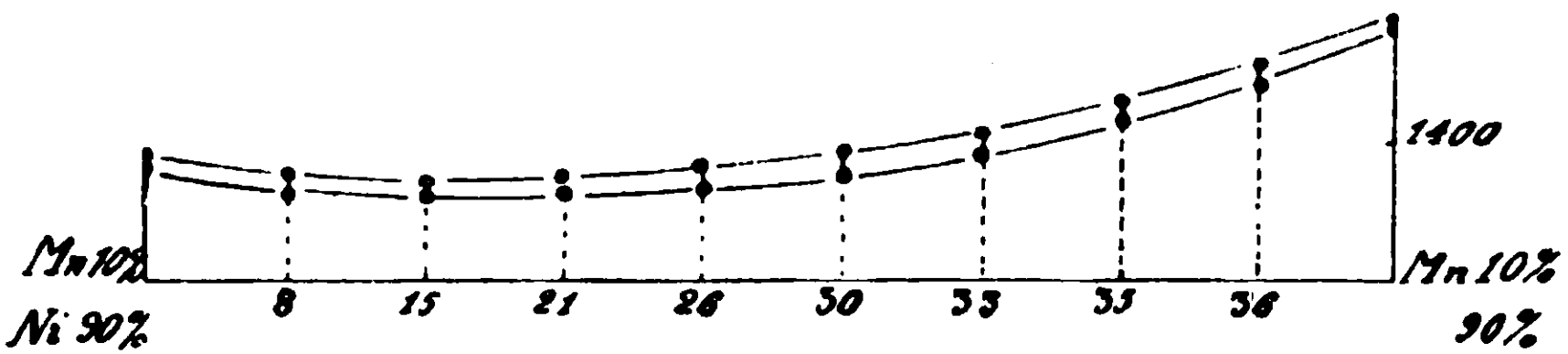



Fig. 6

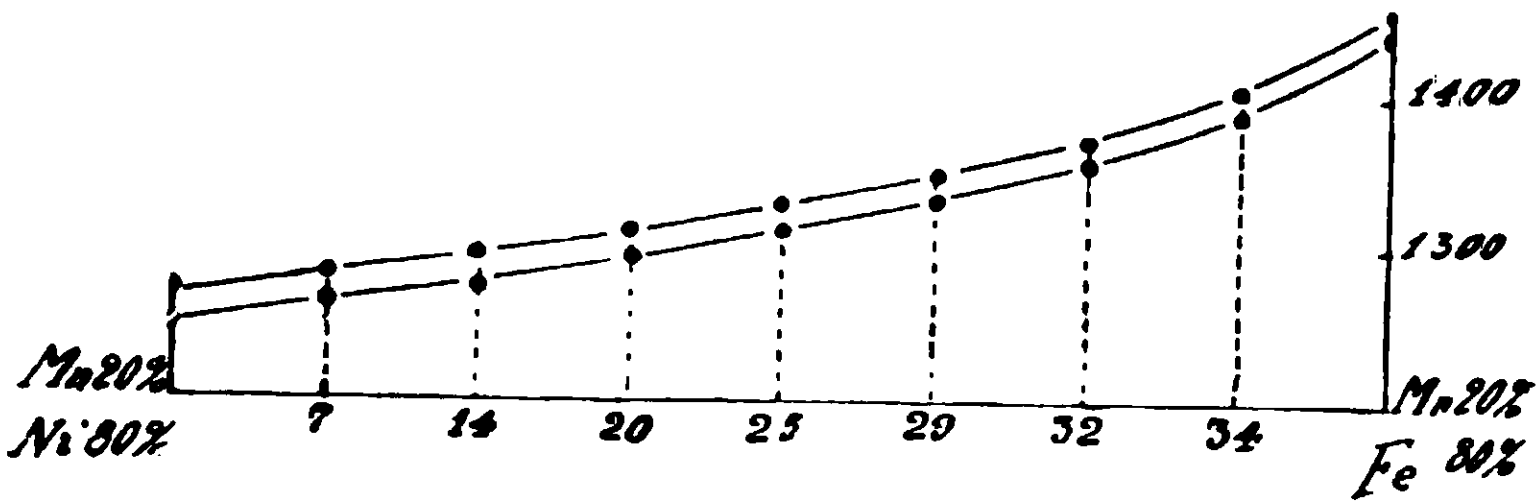



Fig. 7

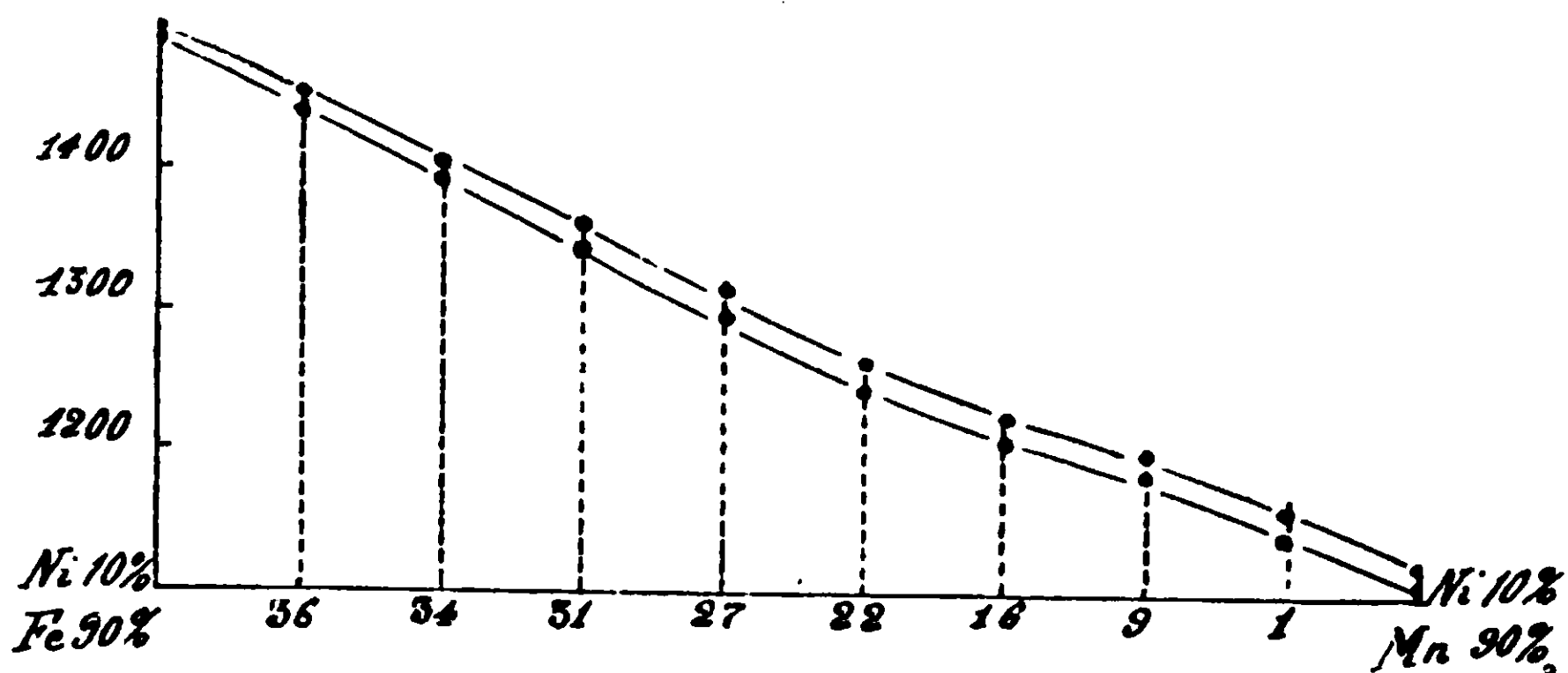



FIG. 8

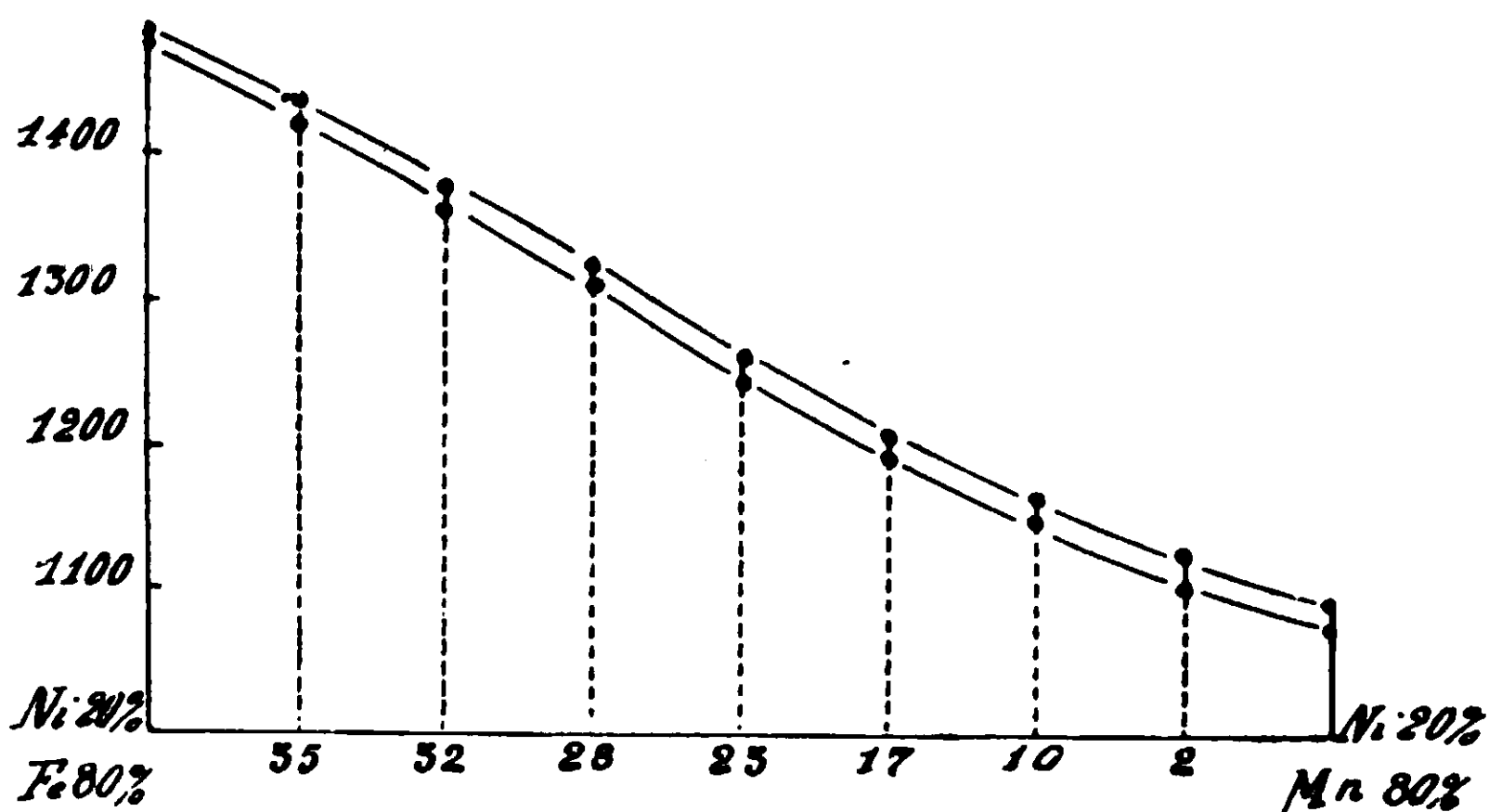



FIG. 9

I numeri segnati sulle ascisse in questi diagrammi sono i numeri d'ordine della tabella 2.

Le fig. da 1 a 12 nelle tavole I e II riproducono la struttura delle leghe ternarie di Fe-Ni-Mn. È caratteristica per la maggior parte di esse l'eterogeneità di composizione della soluzione solida nelle condizioni ordinarie di raffreddamento, eterogeneità che si rileva dal comportamento diverso delle parti centrali e delle periferiche dei granuli cristallini di fronte ai mezzi di attacco.

I reattivi adoperati in questo caso per l'attacco sono stati soluzione acquosa diluita di acido nitrico e soluzione alcoolica di acido picrico. L'ingrandimento è sempre di 80 diametri. I numeri sotto le figure sono i numeri d'ordine della tabella 2.

La differenza di composizione tra i cristalli di soluzione solida che si separano al principio e quelli che si separano alla fine dell'intervallo di solidificazione è tanto minore quanto meno esteso è questo intervallo. Così la fig. 6 che si riferisce alla lega 12 nelle vicinanze della linea di minimo presenta una struttura fra le più omogenee, mentre le fig. 1, 2, 3 e 4 che si riferiscono rispettivamente alle leghe 2, 6, 7, 8, presentano la maggiore diversità di composizione dei costituenti. In fig. 1 la parte oscura fortemente attaccata è la soluzione solida ricca di manganese che si separa all'inizio della solidificazione, e la parte chiara meno attaccata è la soluzione solida ricca di nichel che solidifica alla fine; nelle fig. 2, 3, 4 invece la parte chiara è quella che si è separata per prima, e la parte oscura per ultima. Il contorno evanescente dei cristalli, come si vede molto bene nella fig. 4 della lega 8, dimostra la gradazione nella variazione di composizione della soluzione solida.

Le fig. 5 e 8 delle leghe 9 e 22 appartenenti alla sezione al 10 % di nichel parallela al lato Fe-Mn ricordano molto da vicino la struttura delle leghe di Fe-Mn studiata da Levin e Tammann.

Le fig. 7 e 9 riproducono la struttura delle leghe 21 e 26 della sezione al 10 % di manganese parallela al lato Fe-Ni, e le fig. 10, 11, 12 si riferiscono alle leghe 29, 32, 34 della sezione parallela al lato Fe-Ni col 20 % di manganese. Queste ultime mostrano la struttura poligonale caratterisca degli acciai al nichel-manganese con alto tenere in metalli speciali.

Guillet [1] ha studiato la struttura degli acciai al nichel e degli acciai al manganese, e dal suo diagramma si rileva che questa struttura poligonale, per un acciaio al 0,05 % di C, deve comparire a partire rispettivamente da circa il 27 % di Ni e circa il 13 % di Mn in su, e, per contenuti maggiori di carbonio, a partire da concentrazioni di metallo speciale tanto più basse quanto più alta è la percentuale di carbonio. In seguito le stesse proprietà il Guillet ha riscontrato anche negli acciai al nichel-manganese [2]. A concentrazioni di Ni e di Mn inferiori rispettivamente al 27 e al 13 % corrispondono, sempre in un acciaio al 0,05 % di C, le strutture martensitica prima e perlitica dopo.

Dato lo scopo a cui mirano le presenti ricerche, queste strutture

[1] Les aciers spéciaux, Paris, 1904.
[2] Révue de metall. 2, 825 (1905).

che gli acciai al nichel-manganese assumono a composizioni che si trovano nelle vicinanze immediate del vertice Fe nel nostro triangolo delle concentrazioni non sono state qui fatte oggetto di studio speciale. Di esse però tornerò a discutere ampiamente in seguito.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Sul perossido di alluminio.

Nota di A. TERNI.

Il contegno chimico dell'alluminio e dei suoi composti è stato studiato sempre col più grande interesse, sia per le proprietà veramente singolari di questo elemento, sia per la sua grande diffusione in natura: e questo interesse ha fatto sì che la letteratura chimica dell'alluminio è una delle più vaste e complete. Ma per ciò che riguarda le nostre conoscenze sugli ossidi esiste, a parer mio, una lacuna.

Infatti, oltre l'ossido limite Al_2O_3 a cui si possono riferire tutti i composti dell'alluminio, se troviamo nella letteratura di questo elemento alcuni dati sicuri sull'esistenza di un sottossido, descritto per la prima volta da Pionchon (1) e studiato poi da Kohn-Abrest (2), non troviamo che vaghi accenni alla possibile esistenza di un ossido sopra il limite nei lavori di Cammerer (3) e di Weltzien (4); ma questi autori non sono arrivati ad alcun risultato positivo. L'esistenza però di un tale ossido appare delle più probabili, quando si pensi alla grande analogia esistente tra l'alluminio ed il boro, i perossidi del quale sono conosciuti già da lungo tempo. Sono noti, tra gli altri, un perborato sodico (5) corrispondente ad un acido perborico monobasico HBO_3 (6) e un perborato di bario $B_2O_5Ba \cdot 3H_2O$ (7).

(1) C. R., *117*. 328 (1893).
(2) B. Soc. Ch., *31*, 232 (1904).
(3) Ch. Z. *15*, 957 (1891).
(4) J. B., 1860, pag. 107.
(5) Melikoff e Pissarjeski, Ber. Chem. Gesell., *31*, 678 e 955 (1898); Jaubert, C. R., *139*. 796 (1904).
(6) Constamm e Bennet. Z. Anog. Chem., *25*, 265 (1900).
(7) Étard, C. R. *91*, 931 (1880). Secondo Melikoff e Pissarjeski (loc. cit.) al perborato di bario spetterebbe la formula $Ba(BO_3)_2$.

Per queste considerazioni mi è sembrato non del tutto privo di interesse cercare se fosse possibile dimostrare l'esistenza di un perossido di alluminio per completare, sotto questo rispetto, la conoscenza del contegno chimico di questo elemento, e per rendere più evidente la sua analogia col boro. Alcune ricerche da me eseguite, specialmente attorno all'azione dell'acqua ossigenata sopra una soluzione di alluminato potassico, hanno confermato la mia supposizione.

Ho trattato con un eccesso di acqua ossigenata al 30 % una soluzione concentrata di alluminato potassico ottenuta sciogliendo l'idrato di alluminio, precipitato con ammoniaca e accuratamente lavato, nella minor quantità possibile di potassa al 50 %. Le prime porzioni di acqua ossigenata producono un precipitato bianco, gelatinoso, che si ridiscioglie per semplice agitazione del liquido: continuando ad aggiungere acqua ossigenata, ad un certo punto il precipitato persiste, ed aumenta fino a che il liquido assume l'aspetto di un latte di calce molto denso.

La sostanza così ottenuta, filtrata alla pompa, lavata a lungo con acqua, con alcool e con etere fino a completa eliminazione dell'acqua ossigenata, e lasciata asciugare all'aria, si presenta sotto forma di una polvere bianca, amorfa, leggerissima: essa si comporta come un vero e proprio perossido.

È facilmente solubile negli acidi: nell'acido solforico concentrato e caldo si scioglie con svolgimento di ossigeno, mentre nell'acido solforico diluito e freddo si scioglie formando acqua ossigenata. Sposta facilmente l'iodio dall'ioduro potassico, dà acido percromico in presenza di acido cromico o di un cromato acidificato, e colora in rosso la soluzione solforica di acido titanico. Col permanganato potassico si comporta come l'acqua ossigenata decomponendolo, e così è possibile determinarne l'ossigeno attivo. I sali manganosi, in ambiente alcalino, vengono ossidati a biossido di manganese, i sali ferrosi passano rapidamente a ferrici, i mercurosi a mercurici. In presenza di acqua rimane inalterata: se si aggiunge biossido di manganese in polvere, viene da questo decomposta cataliticamente svolgendo tutto l'ossigeno attivo.

Inoltre è facilmente solubile negli alcali senza svolgimento di ossigeno. Ora, data la proprietà del sesquiossido di poter agire sia come ossido basico che come anidride acida, è abbastanza ragionevole supporre che la sostanza descritta abbia anche carattere di pe-

ranidride e che nella soluzione alcalina esista un perallumінato. Naturalmente il perossido di alluminio, come si osserva in tutti i casi analoghi, avrà carattere meno acido del sesquiossido, e questo spiega come esso possa separarsi da una soluzione di .lluminato potassico: difatti se questa soluzione contiene un forte eccesso di potassa, per aggiunta di acqua ossigenata non si ottiene alcun precipitato, e probabilmente tutto il perossido rimane in soluzione sotto forma di peralluminato potassico ([1]).

Per stabilire la composizione della sostanza ottenuta ho, prima di tutto, ricercato il rapporto tra ossigeno attivo e Al_2O_3. Alcune determinazioni, eseguite sopra preparazioni diverse, hanno mostrato la esistenza di una proporzione costante che si avvicina molto a quella di un atomo di ossigeno attivo per due molecole di Al_2O_3. Riporto qui sotto alcuni dei risultati ottenuti.

Sost.	O attivo	Al_2O_3	rapporto
gr. 0,2124	gr. 0,0088	gr. 0,1060	1 : 1,88
» 0,2012	» 0,00824	» 0,1003	1 : 1,90
» 0,2014	» 0,00808	» 0,0988	1 : 1,91
» 0,2034	» 0,00688	» 0,1066	1 : 1,93

Ne deriva che alla sostanza si dovrebbe attribuire la formula Al_4O_7 : tenendo conto, però, che essa, come dirò più avanti, rappresenta il prodotto di decomposizione del biossido Al_2O_4, ho creduto opportuno di assegnarle la costituzione: $Al_2O_3 . Al_2O_4$. Essa contiene, inoltre, una grande quantità di acqua; le analisi eseguite, determinando questa per differenza, mi hanno portato alla composizione: $Al_2O_3 . Ai_2O_4 . 10H_2O$ ([2]).

Trovato O attivo	%	4,14;	4,09;	4,01
» Al_2O_3	»	49,91;	49,85;	49,06
» H_2O (per diff.)	»	45,95;	46,06;	46,93

Calcolato per $Al_2O_3 . Al_2O_3 . 10H_2O$: O attivo: 3,99; Al_2O_3: 51,03; H_2O: 44,97 %.

([1]) Dell'esisteuza di questo perailuminato potassico non posso dare alcuna prova, perchè ogni mio tentativo per separarlo è riuscito vano: la sua preparazione, come pure quella di altri porallumiuati, formerà oggetto di prossime mie ricerche.

([2]) Nonostante la costanza del rapporto (ossigeno att.: Al_2O_3), sorge il dubbio che si possa trattare dol biossido Al_2O_4 (vedi più avanti) impuro; spero, con altre ricerche, di poter confermare l'esisteuza di questo perossido.

I risultati, pur avvicinandosi al calcolato, non sono molto esatti, e questo io credo dipenda principalmente da due cause.

In primo luogo, è frequente il caso di corpi idrati nei quali la quantità di acqua non è assolutamente costante: e questo fatto viene ad alterare la composizione della sostanza. Anche l'idrato normale di alluminio, $Al_2O_3 . 3H_2O$, secondo Schlumberger [1], non avrebbe mai esattamente questa composizione. Bisogna poi notare che la sostanza, essendo stata ottenuta per precipitazione da un liquido contenente potassa, allo stesso modo di tutti i corpi gelatinosi, trattiene meccanicamente quantità notevoli di questa, senza che sia possibile eliminarla completamente anche con numerosissimi lavaggi. Infatti nella sostanza analizzata ho sempre riscontrato la presenza di traccie, tutt'altro che trascurabili, di potassa.

Altre ricerche mi hanno poi portato ad ammettere l'esistenza di un altro perossido di alluminio più ricco in ossigeno, del quale la sostanza già descritta, come ho accennato più sopra, non sarebbe che un prodotto di decomposizione dovuta alla grande quantità di acqua impiegata nei lavaggi.

Trattata, al solito, la soluzione di alluminato potassico con acqua ossigenata, ho filtrato rapidamente il precipitato formatosi e, raccoltolo, l'ho fortemente compresso tra carta assorbente, in modo da eliminare l'acqua madre il più completamente possibile. Della sostanza così preparata non è possibile eseguire un'analisi completa, perchè, non essendo stata lavata, contiene una quantità forte di potassa meccanicamente inclusa (fino al 15 $^0/_0$ circa): inoltre non è possibile asciugarla completamente, perchè va soggetta ad un rapido processo di decomposizione. Ho dovuto perciò limitarmi a stabilire il rapporto tra ossigeno attivo e allumina, ed ho trovato costantemente una proporzione che si avvicina sensibilmente a quella di un atomo di ossigeno attivo per una molecola di Al_2O_3, come risulta dalla determinazione riportata, scelta tra le diverse eseguite:

Gr. 0,2086 di sost. fornirono gr. 0,00864 di O att. e gr. 0,0572 di Al_2O_3

rapporto 1 : 1,03.

Bisogna quindi ammettere che nella ossidazione dell'idrato di alluminio per mezzo dell'acqua ossigenata si formi il biossido Al_2O_4

(1) B. Soc. Ch., *13*, 48 (1895).

che in presenza di acqua si decompone poi, poco a poco, per trasformarsi nel perossido più povero in ossigeno $Al_2O_3 . Al_2O_4$.

Il biossido presenta tutte le proprietà caratteristiche di un ossido sopra il limite osservate nella sostanza descritta più sopra, naturalmente ad un grado assai più elevato. Esso, oltre a decomporsi in presenza di acqua dando Al_2O_3, Al_2O_4 e acqua ossigenata, si decompone anche spontaneamente lasciato a sè per un certo tempo. Determinando il rapporto tra ossigeno attivo e Al_2O_3 anche solo dopo poche ore dalla sua preparazione, si nota che la quantità di ossigeno va diminuendo: dopo 10-15 giorni la sostanza è completamente decomposta, ed il rapporto è divenuto di un atomo di ossigeno attivo per due molecole di Al_2O_3. Si ha, cioè, la trasformazione completa nel perossido Al_2O_3, Al_2O_4.

Alcuni altri tentativi eseguiti per ottenere tali perossidi per vie diverse, non hanno dato alcun risultato positivo.

Facendo agire l'acqua ossigenata sopra l'allumina idrata, non ho potuto riscontrare in questa alcuna traccia di ossidazione: e ciò contrariamente alle esperienze di Cammerer [1], il quale, avendo operato circa nelle stesse condizioni, accenna alla formazione di cristalli contenenti piccole quantità di acqua ossigenata. Del resto l'autore stesso non esclude che essa possa essere stata trattenuta meccanicamente.

Ho anche tentato di produrre una ossidazione anodica sottoponendo all'elettrolisi una soluzione di alluminato potassico: ma nello spazio anodico, tenuto separato per mezzo di un vaso di porcellana porosa, non ho mai trovato, in varie esperienze eseguite con correnti di intensità diversa, alcuna traccia di perossido.

Questo fatto è in perfetta analogia con quello che succede per il boro: Constamm e von Bennet [2] hanno infatti dimostrato che nella elettrolisi di una soluzione alcalina di borace non si ha mai formazione di perborato.

Da quanto ho esposto nel presente lavoro, appare dunque più completa l'analogia tra l'alluminio ed il boro. Al perossido di alluminio Al_2O_4 corrisponde il perossido di boro B_2O_4 dal quale, secondo Étard [3], si possono considerare derivati tutti i perborati.

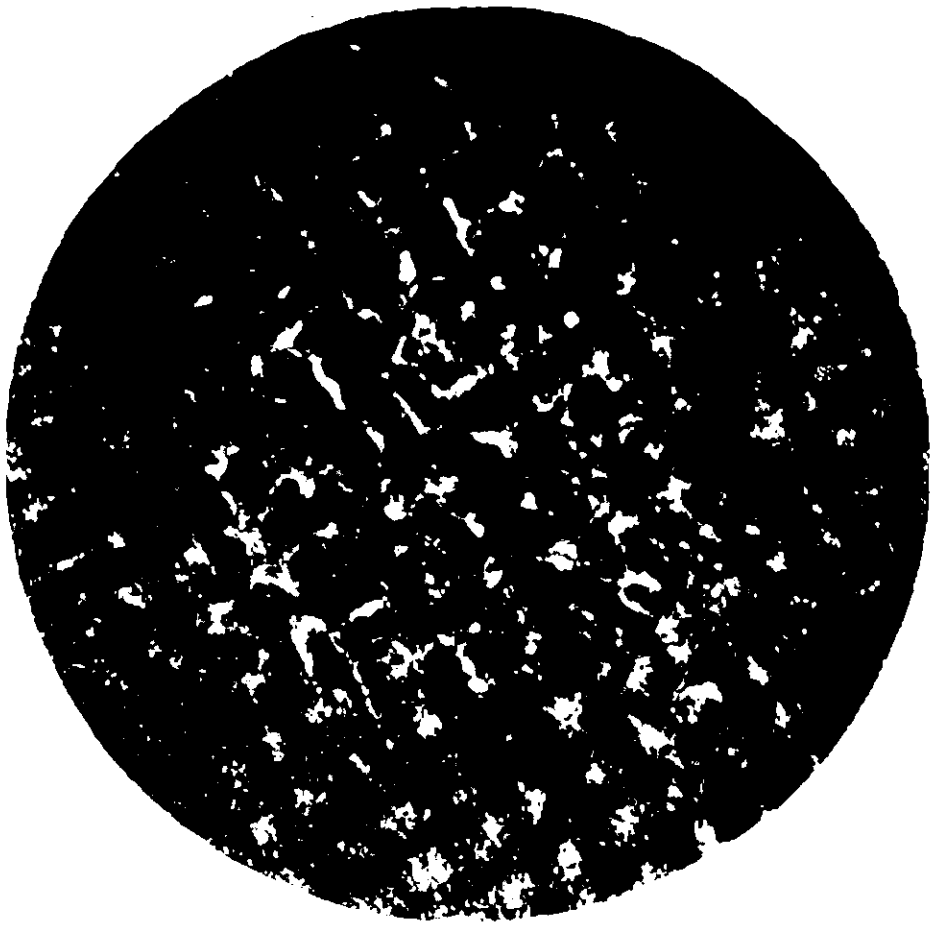
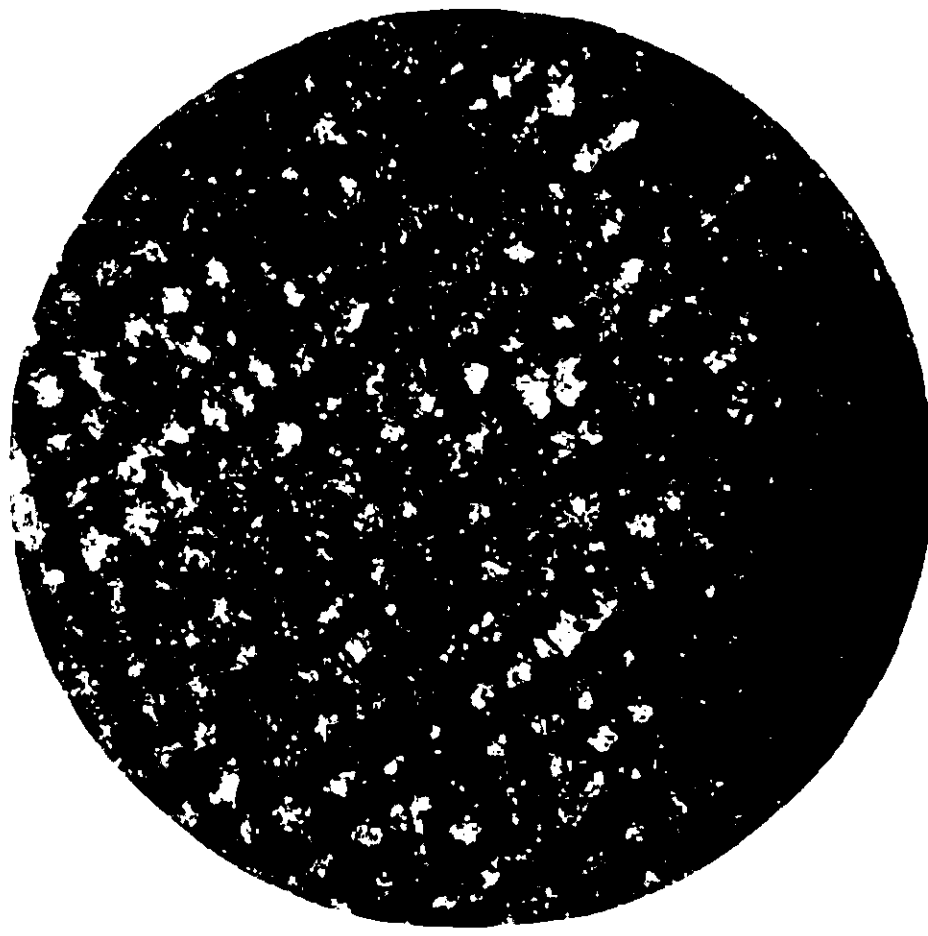
(1) Loc. cit.
(2) Loc. cit.
(3) Loc. cit.

Mentre dell'alluminio è possibile ottenere il perossido libero, del boro si ottengono sempre i perborati: ciò dimostra, come era facilmente prevedibile, che esso ha un carattere acido meno accentuato del perossido di boro. L'analogia, poi, appare anche nel modo di formazione, poichè in ambedue i casi i perossidi (od i loro sali) si ottengono solo [1] per azione di ossidanti sopra i rispettivi sali alcalini.

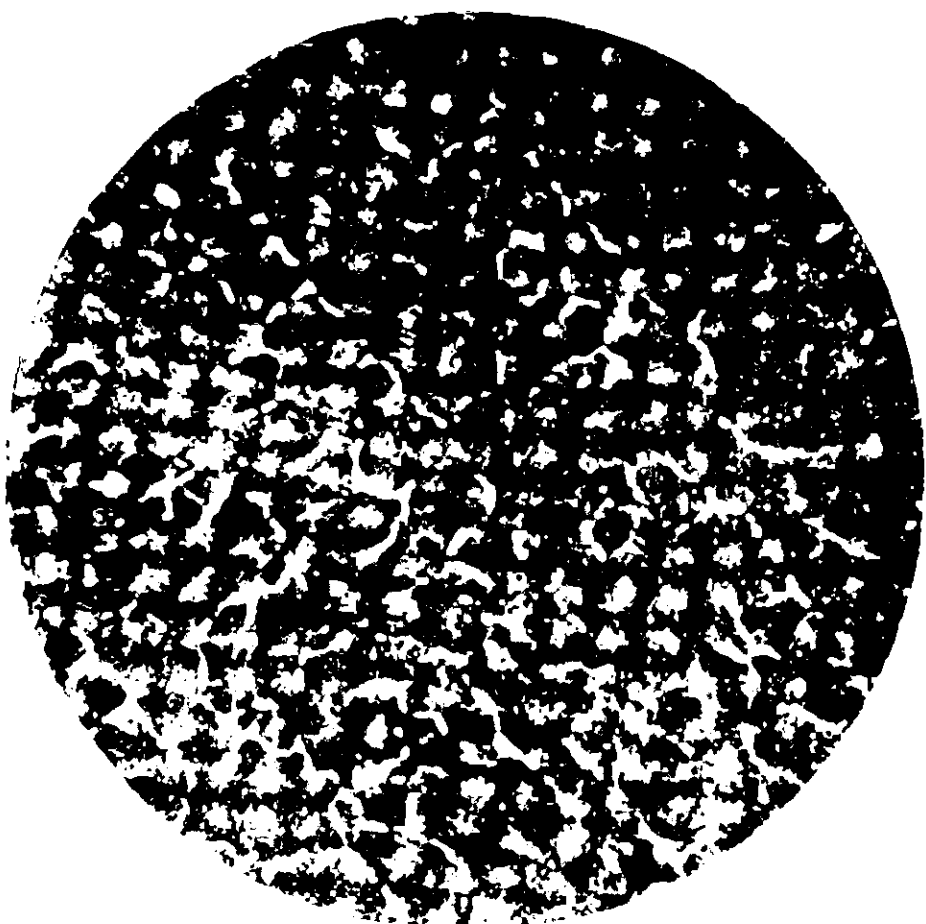
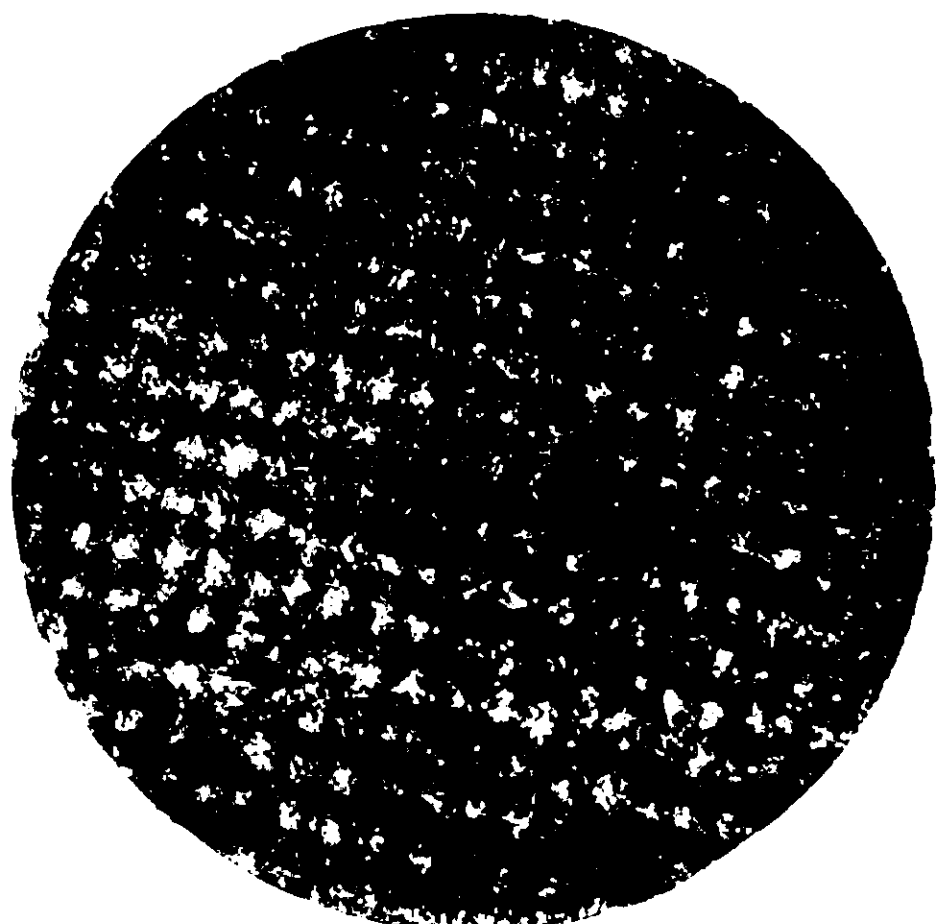
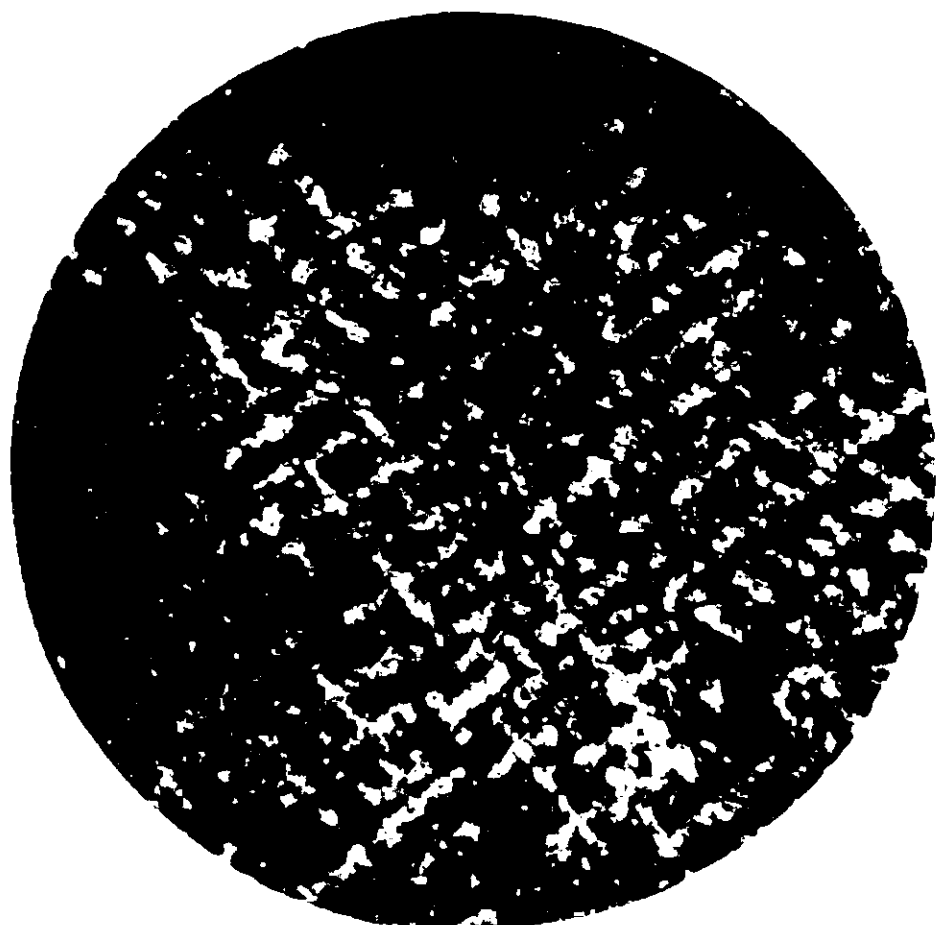
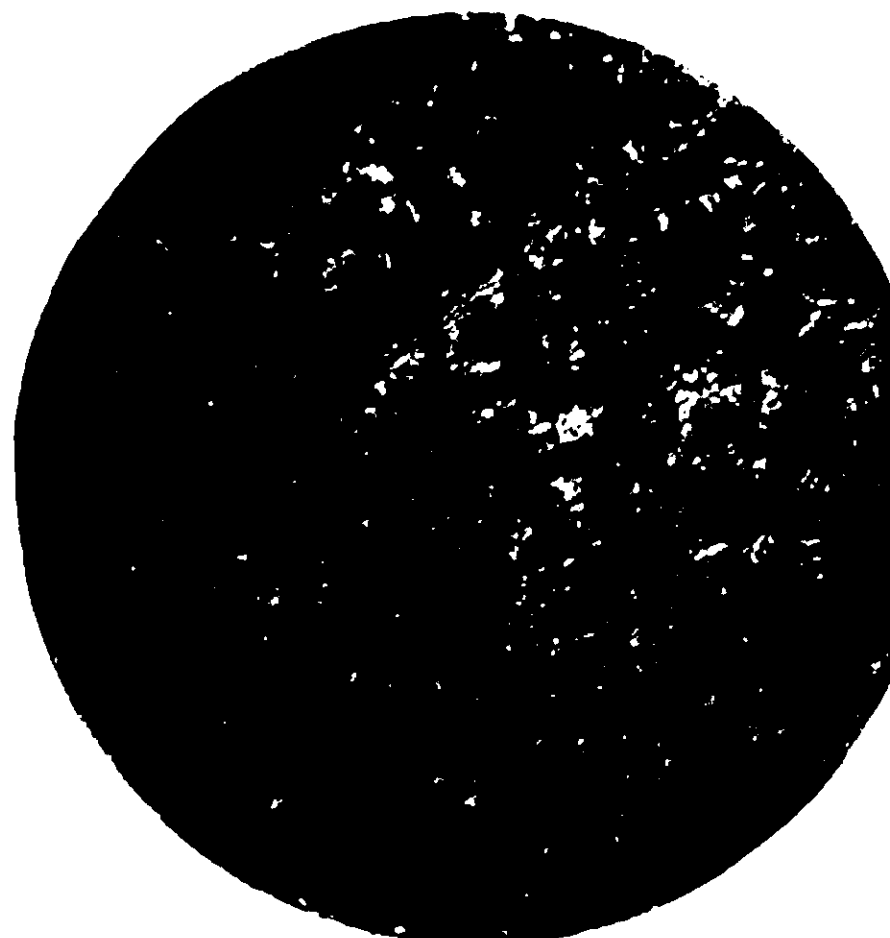
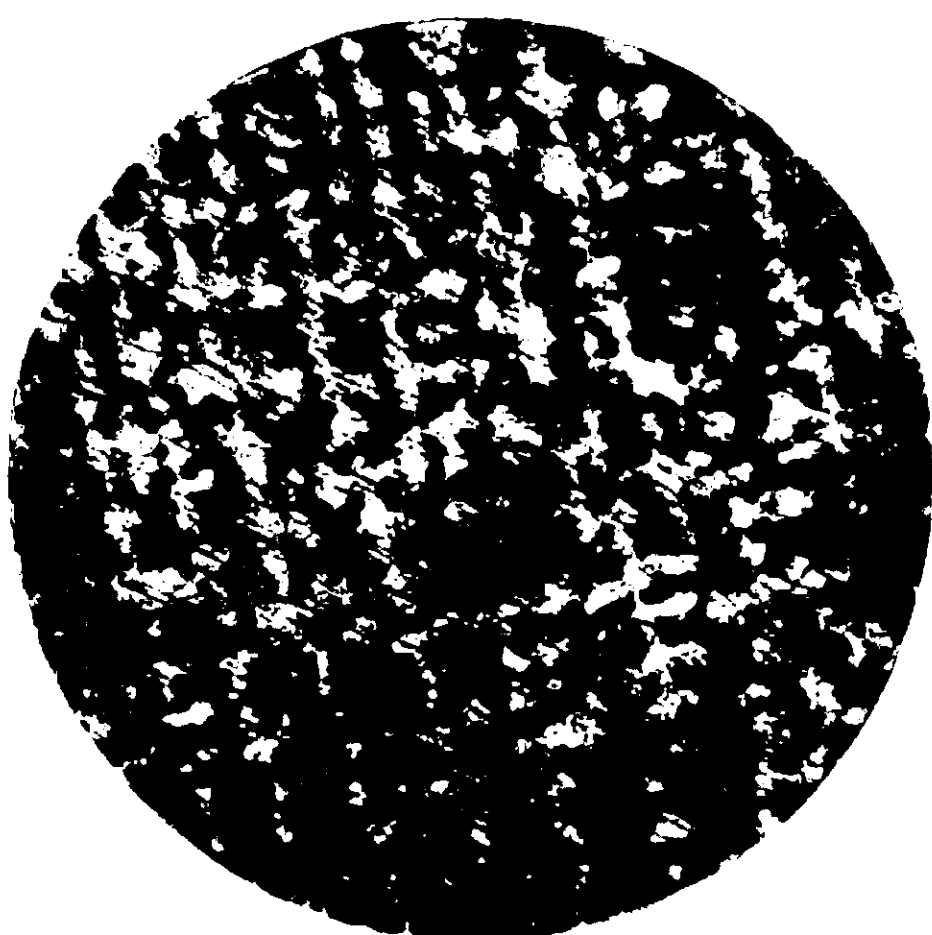
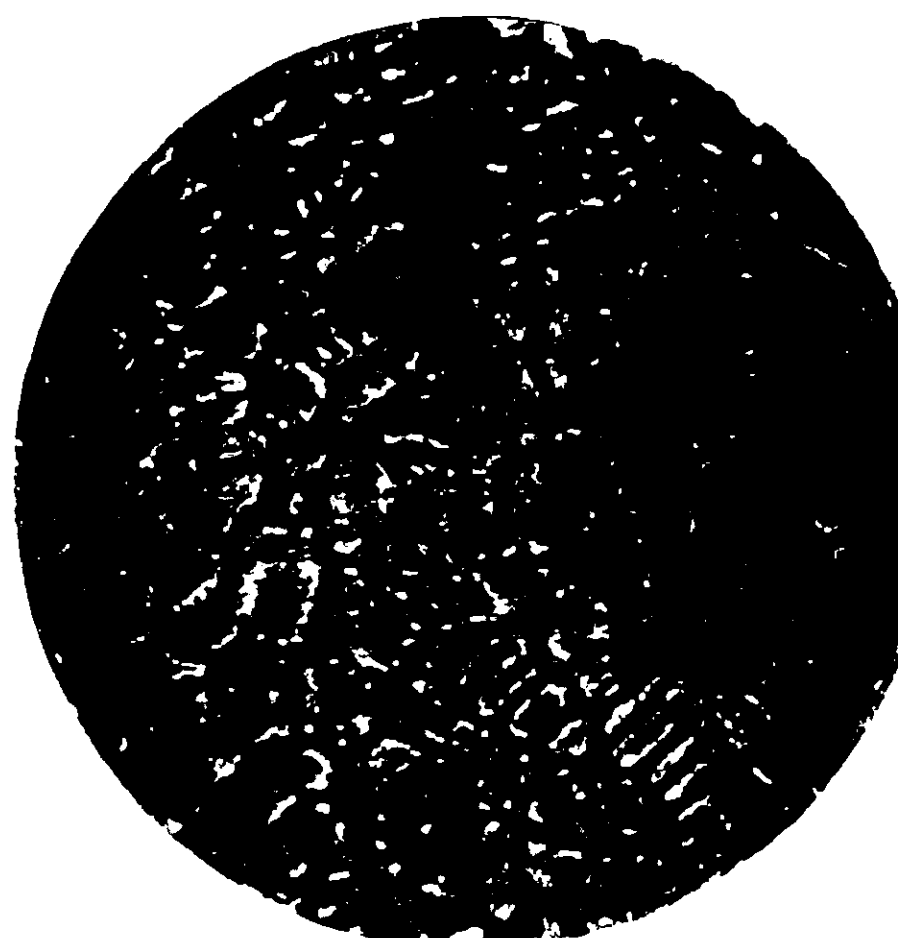
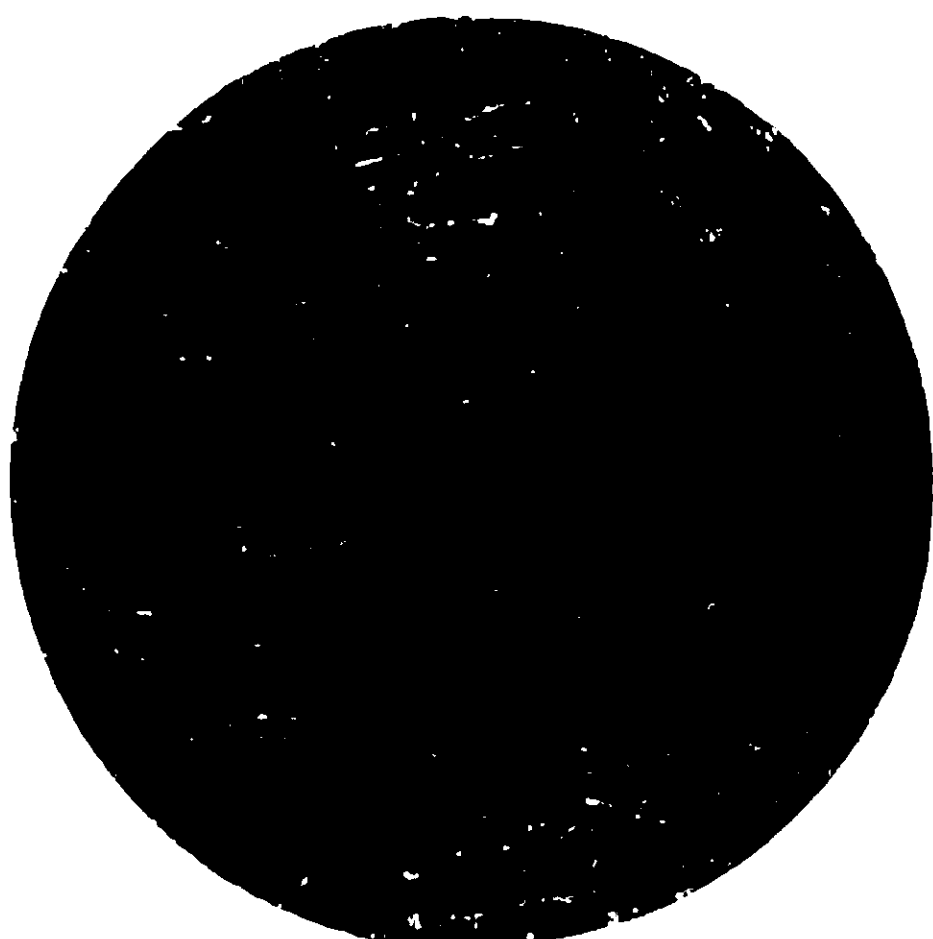
Sono in corso altre ricerche sopra questo argomento.

Bologna — Laboratorio di Chimica docimastica della R. Scuola d'applicazione.

[1] Melikoff e Pissarjeski, loc. cit.

Responsabile **Emanuele Paternò**
Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 93.

Nr. 2 FIG. 1. × 80

Nr. 6 FIG. 2. × 80

Nr. 7 FIG. 3. × 80

Nr. 8 FIG. 4. × 80

Nr. 9 FIG. 5. × 80

Nr. 11 FIG. 6. × 80

Nr. 21 FIG. 7. × 80

N. 22 FIG. 8. × 80

Nr. 26 FIG. 9. × 80

Nr. 29 FIG. 10. × 80

Nr. 24 FIG. 12. × 80

Le leghe ternarie di nichel-manganese-rame.

Nota di N. PARRAVANO.

I tre sistemi binari che comprendono il ternario Ni-Mn-Cu sono: Ni-Mn, Ni-Cu, Mn-Cu.

Per le leghe di nichel e manganese vedi il lavoro sulle leghe ternarie di Fe-Ni-Mn (1).

Il diagramma di fusione delle leghe di Ni-Cu è stato studiato da Guertler e Tammann (2), Kurnakow e Zemczuzny (3) e Tafel (4). Ni e Cu sono miscibili in tutti i rapporti allo stato liquido e allo stato solido, e la curva di fusione sale con continuità dal punto di fusione del rame a quello del nichel.

Il diagramma delle leghe di Mn-Cu è stato descritto da Sahmen (5) e da Zemczuzny, Urasow e Rykowskow (6). Le due curve di inizio della solidificazione date da questi autori concordano nel tipo, che è quello III di Roozeboom con miscibilità completa allo stato liquido e allo stato solido e un minimo, e discordano solo alquanto nei valori delle temperature iniziali di solidificazione per i miscugli con più del 90 % di Mn, e nei valori delle temperature finali di cristallizzazione.

Trattandosi di esperienze che presentano tante difficoltà, come ho detto già ampiamente, piccole differenze tra i risultati dei diversi osservatori sono assolutamente inevitabili. Esse sono dovute, oltre che alle diverse condizioni sperimentali - sopratutto maggiore o minore velocità di raffreddamento e diverso grado di purezza dei metalli adoperati -, anche ai valori diversi che i vari autori attribuiscono ai punti di fusione dei metalli puri.

Al solito, ho assunto come diagrammi di questi tre sistemi binari quelli dati dal Guertler, tenendo però conto, per le leghe di nichel

(1) Gazz. Chim. it. *42* II 367 (1012).
(2) Zeit. Anorg. Ch. *52* 25 (1907).
(3) Zeit. Anorg. Ch. *54* 149 (1907).
(4) Metallurgie *5* 348 (1908).
(5) Zeit. Anorg. Ch. *57* 20 (1908).
(6) Zeit. Anorg. Ch. *57* 253 (1908).

e manganese, dei valori da me ottenuti nelle esperienze riportate nel lavoro precedente, e per le leghe di manganese e rame dei risultati ottenuti nelle esperienze riassunte nella tabella 1.

Lo studio delle leghe ternarie di nichel-manganese-rame presenta pure esso un interesse pratico perchè esiste una classe di leghe binarie e ternarie di uso molto esteso, come costantano, argentana, manganina ecc., i cui componenti principali sono appunto Ni-Mn-Cu. Queste leghe appartengono a quei sistemi chimici caratterizzati da miscibilità completa allo stato solido, e le soluzioni solide sono un elemento pregevolissimo per la tecnica, perchè a mezzo di esse è possibile variare a piacere le proprietà chimiche, fisiche e meccaniche dei prodotti metallici usati nell'industria.

Circa le difficoltà incontrate nell'eseguire le esperienze con queste leghe vale in generale tutto quel che ho già detto nel lavoro precedente [1]. Qui il lavoro era reso anche più difficoltoso dalla viscosità delle masse fuse. Spesso sulle curve di raffreddamento non si trovavano gomiti netti: esaminando allora la lega si constatava che i metalli, pur essendosi fusi, non si erano ben mescolati, e che il termoelemento si era venuto a trovare in uno spazio vuoto. Allora si doveva fondere di nuovo la lega, e determinare una seconda volta la curva.

Il dispositivo sperimentale era lo stesso che ho avanti indicato.

I metalli sono stati fusi in crogiolo di magnesia in forno tubolare di carbone; il tubicino di difesa della pinza era protetto con un avvolgimento di filo di amianto su cui era spalmata una pasta di ossido di magnesio. L'atmosfera era mantenuta inerte con una lenta corrente di azoto. Si sono adoperati sempre 30 gr. di miscuglio.

Il manganese e il nichel adoperati erano gli stessi che per le leghe di ferro-nichel-manganese; il rame conteneva 99.92 °/₀ di Cu.

I risultati delle esperienze sono riassunti nelle tabelle seguenti: nella tabella 1 sono riportati i risultati delle esperienze con le leghe binarie di manganese e rame, e nella 2 quelli delle esperienze con le leghe ternarie.

[1] loc. cit. pag. 369 e seg.

TABELLA 1.

N. d'ordine	Composiz. in percento in peso		Temperat. iniziali di solidificazione	Temperat. finali di solidificazione
	Mn	Cu		
1	100	0	1246°	—
2	80	20	1150	1120°
3	40	60	890	870
4	30	70	900	880
5	0	100	1084°	—

TABELLA 2.

N. d'ordine	Composiz. in percento in peso			Temperat. iniziali di solidificazione	Temperat. finali di solidificazione
	Ni	Mn	Cu		
1	10	80	10	1110°	1090°
2	20	70	10	1050	1030
3	30	60	10	1013	1000
4	40	50	10	1005	1000
5	50	40	10	1050	1040
6	60	30	10	1140	1120
7	70	20	10	1230	1200
8	80	10	10	1330	1310
9	10	70	20	1060	1040
10	20	60	20	990	980
11	30	50	20	978	970
12	40	40	20	1025	1010
13	50	30	20	1104	1086
14	60	20	20	1200	1168
15	70	10	20	1300	1280
16	10	60	30	980	960
17	20	50	30	960	950
18	30	40	30	1010	995
19	40	30	30	1080	1040
20	50	20	30	1165	1140
21	60	10	30	1275	1250
22	10	50	40	940	920
23	20	40	40	965	956
24	30	30	40	1042	1020
25	40	20	40	1133	1112
26	50	10	40	1234	1210
27	10	40	50	914	905
28	20	30	50	1012	990
29	30	20	50	1090	1070
30	40	10	50	1205	1180
31	10	30	60	950	925
32	20	20	60	1045	1030
33	30	10	60	1180	1150
34	10	20	70	1000	980
35	20	10	70	1140	1110
36	10	10	80	1095	1073

Le curve di raffreddamento sono state seguite fino a completa solidificazione delle leghe e non oltre. Per le stesse ragioni a cui ho già accennato ([1]) non ho tenuto conto delle trasformazioni che si compiono allo stato solido in relazione al punto di trasformazione del nichel e all'effetto termico che le leghe di manganese e nichel presentano fra 36 e 51,5 atomi $^0/_0$ di manganese a circa 800°.

Le temperature finali di solidificazione lette sulle curve sono state corrette tenendo conto dell' intervallo di temperatura entro cui fondevano Ni, Mn, Cu. Le temperature cosi corrette sono quelle riportate nella tabella 2 come temperature finali di solidificazione.

La correzione è stata fatta, come ho già detto, calcolando per ogni lega di data composizione un intervallo di cristallizzazione, $\Delta t_{calc.}$, a mezzo della formola:

$$\Delta t_{calc.} = (100 - x - y)\ \Delta t_{Ni} + x\Delta t_{Mn} + y\Delta t_{Cu},$$

dove x è il contenuto della lega in Mn, y in Cu, e Δt_{Ni}, Δt_{Mn}, Δt_{Cu} sono gli intervalli di cristallizzazione dei metalli puri, e sommando il $\Delta t_{calc.}$ avuto da questa relazione alla temperatura del secondo gomito letta sulla curva di raffreddamento.

Come si vede, anche qui le leghe hanno tutte un solo intervallo di cristallizzazione, il che significa che anche qui si ha a che fare con miscugli ternari completamente miscibili allo stato solido.

Mn

Ni Cu

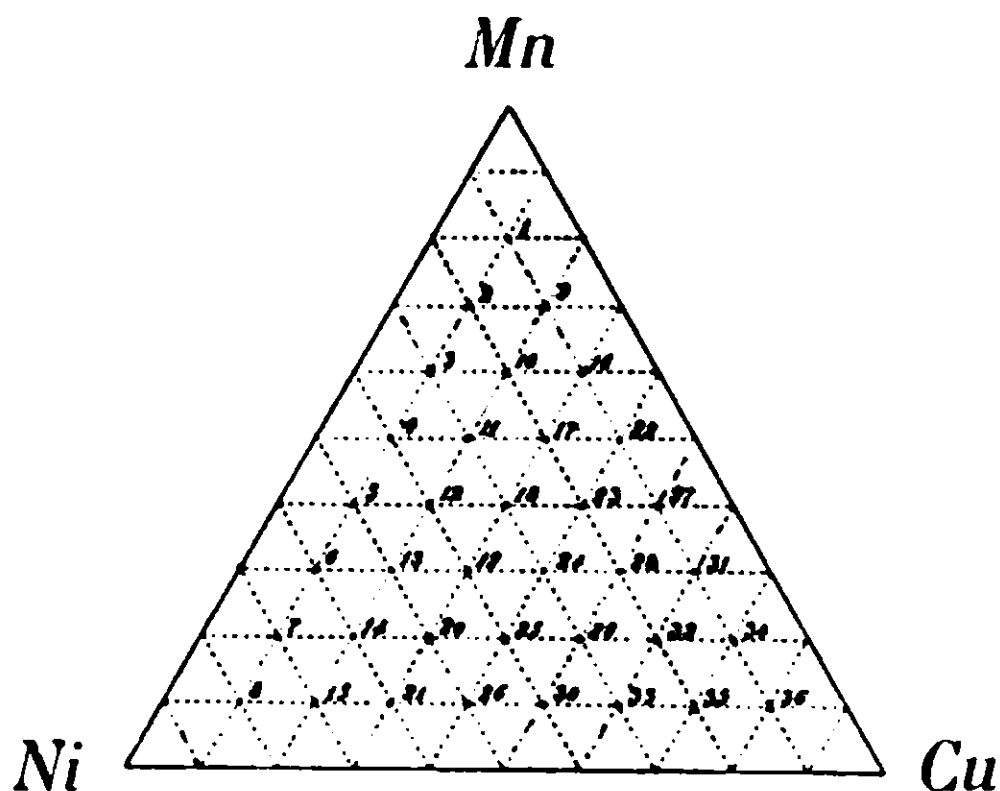



FIG. 1

Nella fig. 1 sono riportate le posizioni che le leghe studiate occupano nel triangolo delle concentrazioni; i numeri accanto ai punti sono i numeri d'ordine della tabella 2.

([1]) Gazz. chim. it. *42*, II, pag. 371.

Le fig. 2 e 3 riproducono le isoterme rispettivamente della fine e dell'inizio della solidificazione: sovrapponendo la 2 alla 3 si può avere un'idea della posizione relativa che le due superficie finale e

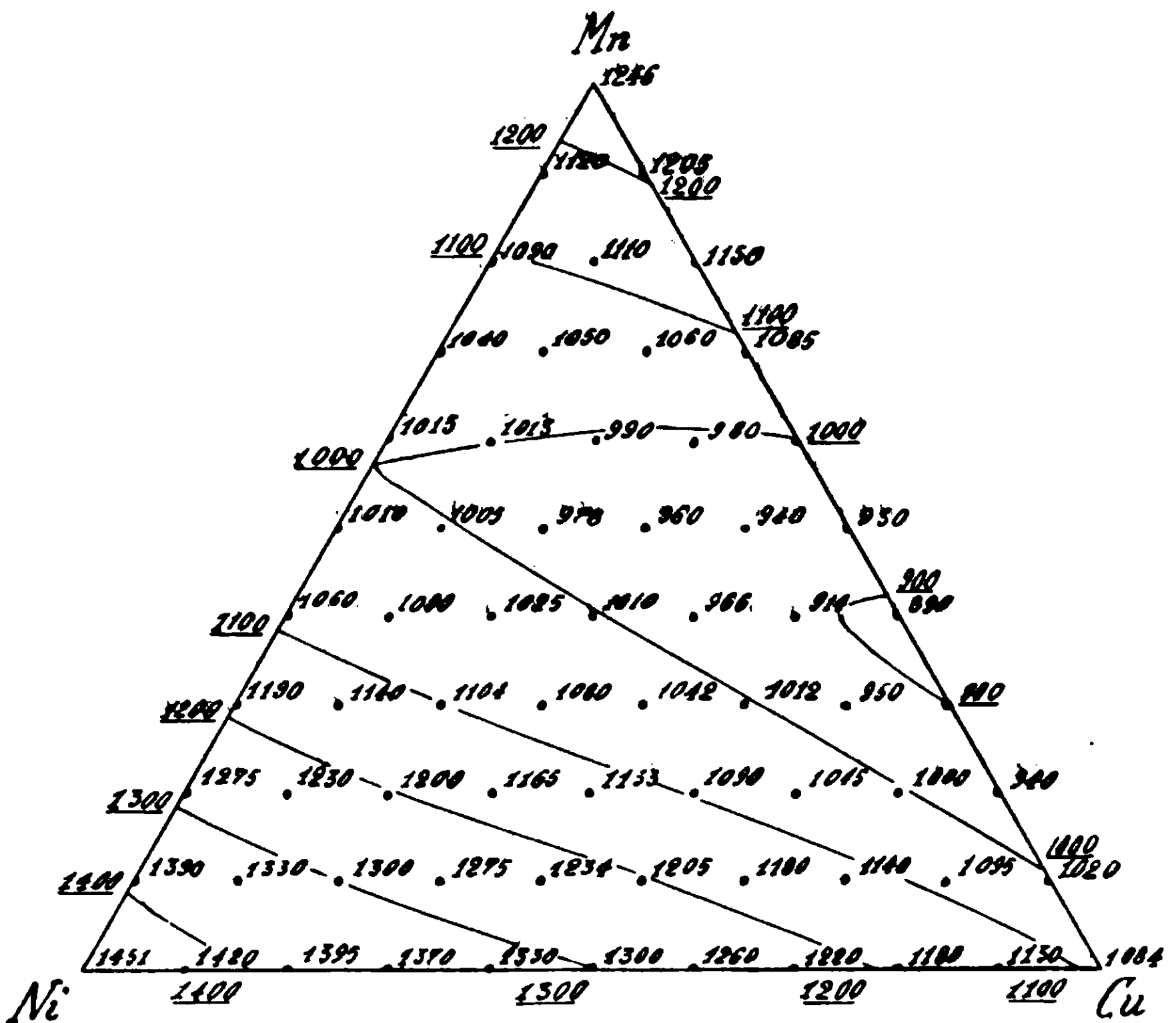



Fig. 3.

iniziale di solidificazione occupano nello spazio. Per rendere più evidente la forma che hanno queste due superficie ne ho riprodotto nelle fig. da 4 a 9 sèi sezioni le quali sono a due a due parallele ad un lato del triangolo.

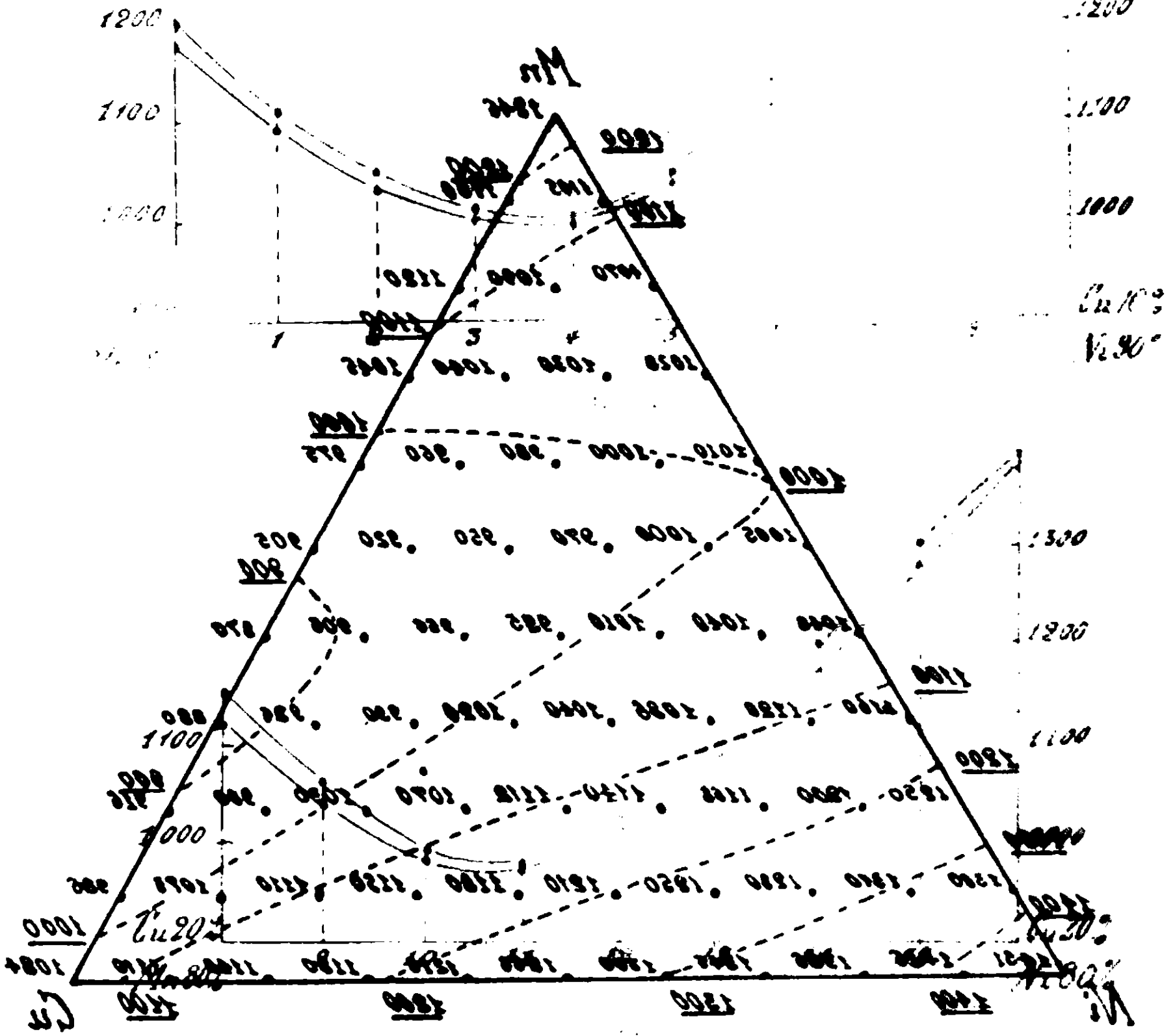



Fig. 2.

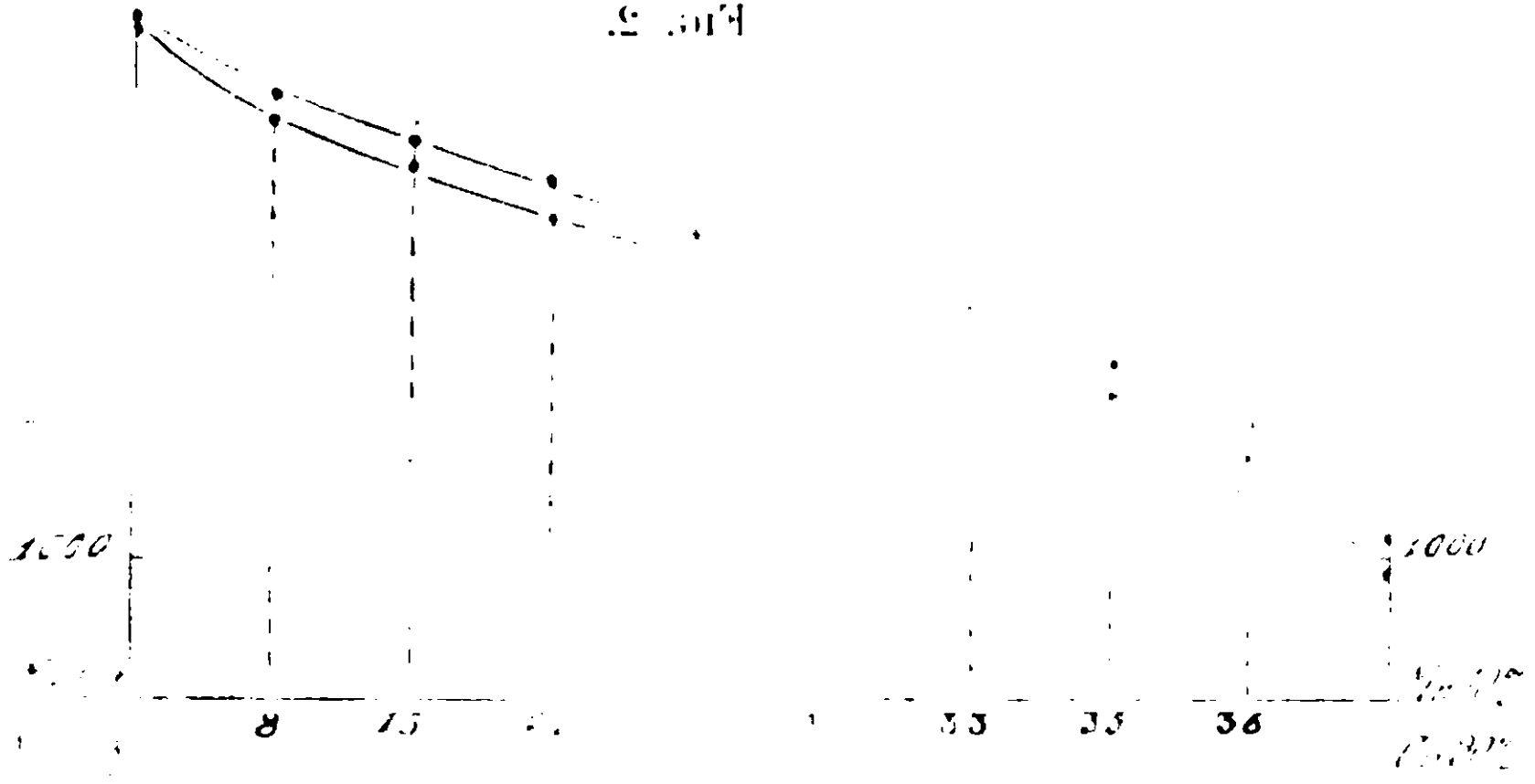
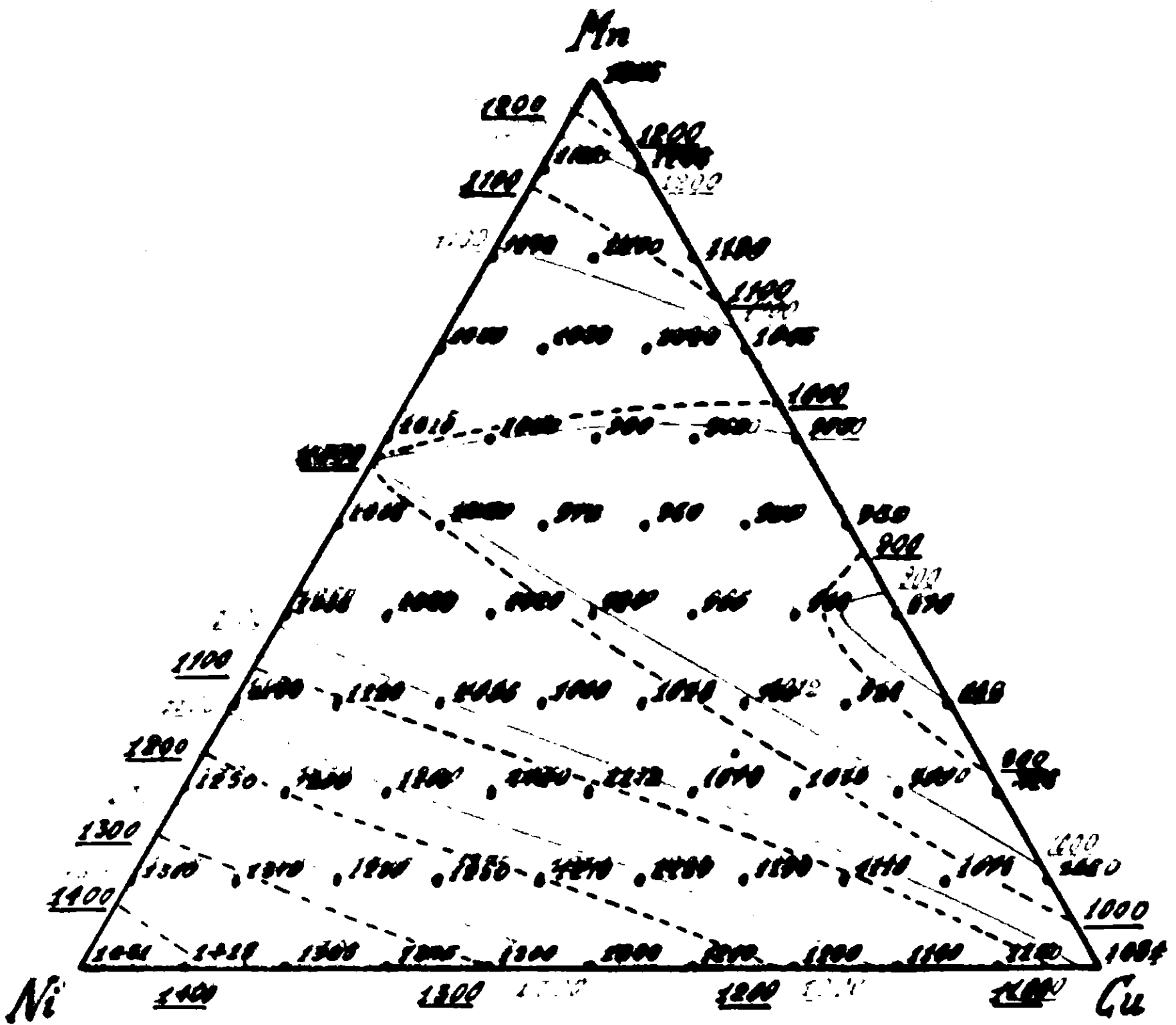



Fig. 2.

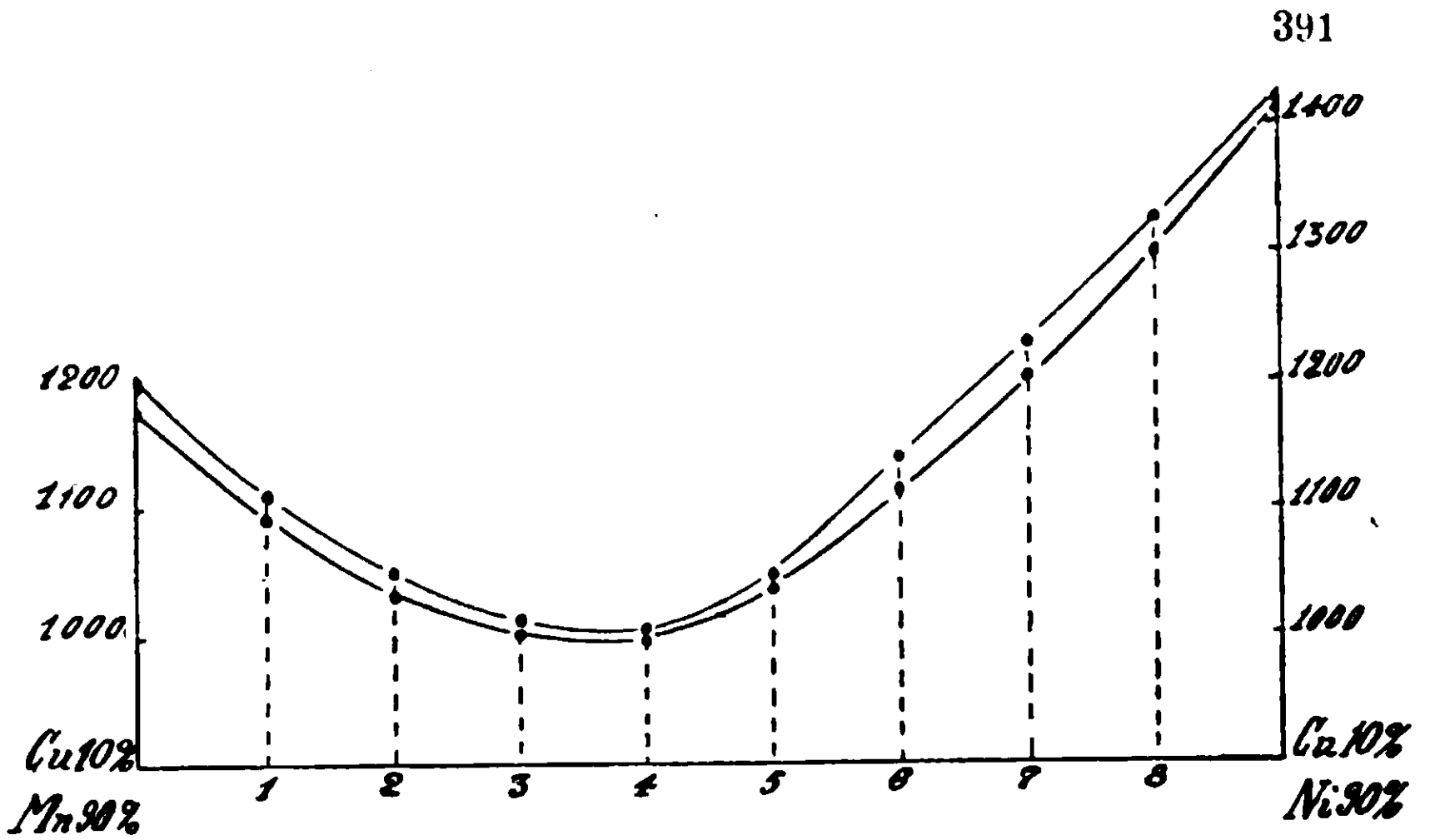



Fig. 4

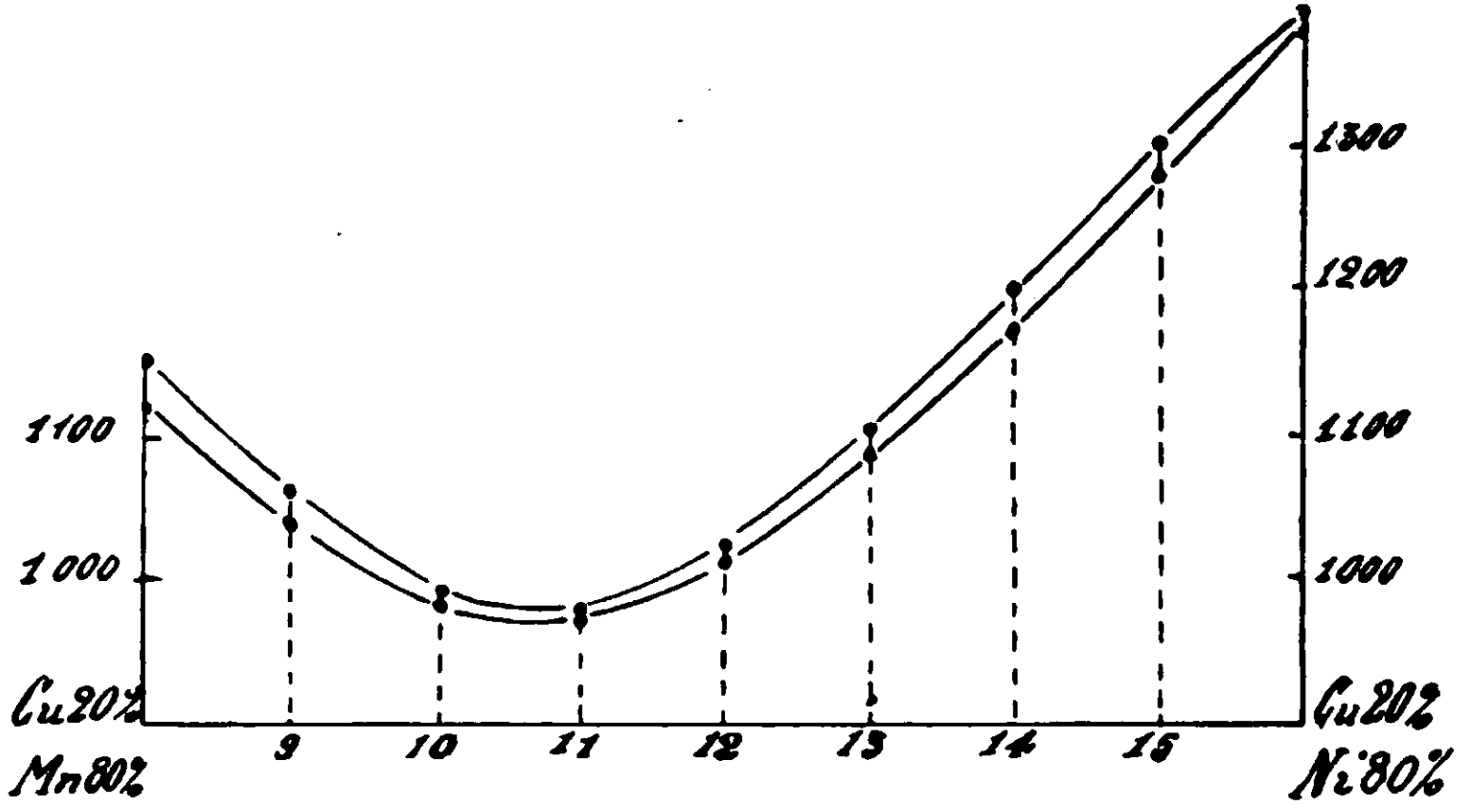



Fig. 5

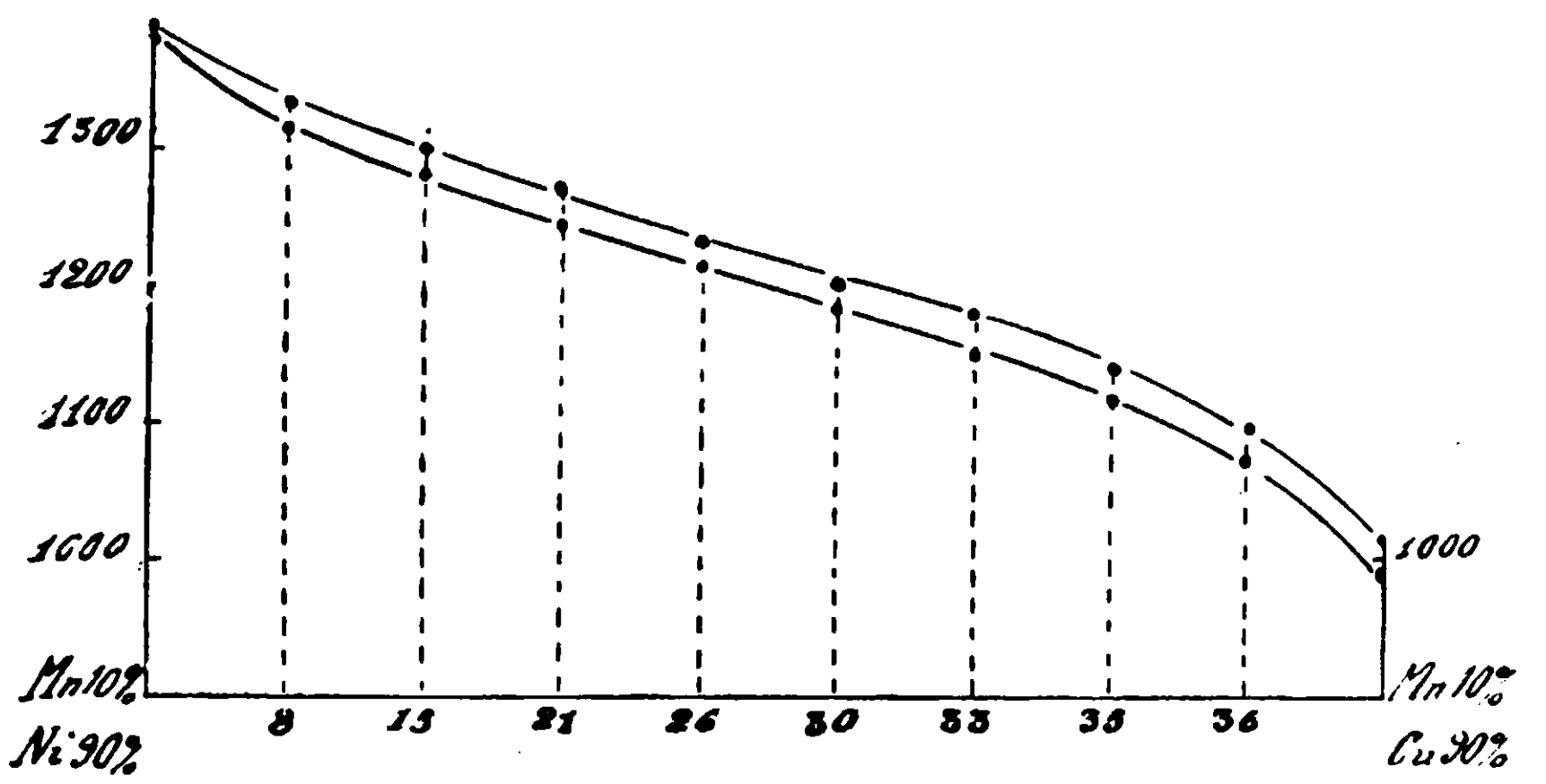



Fig. 6

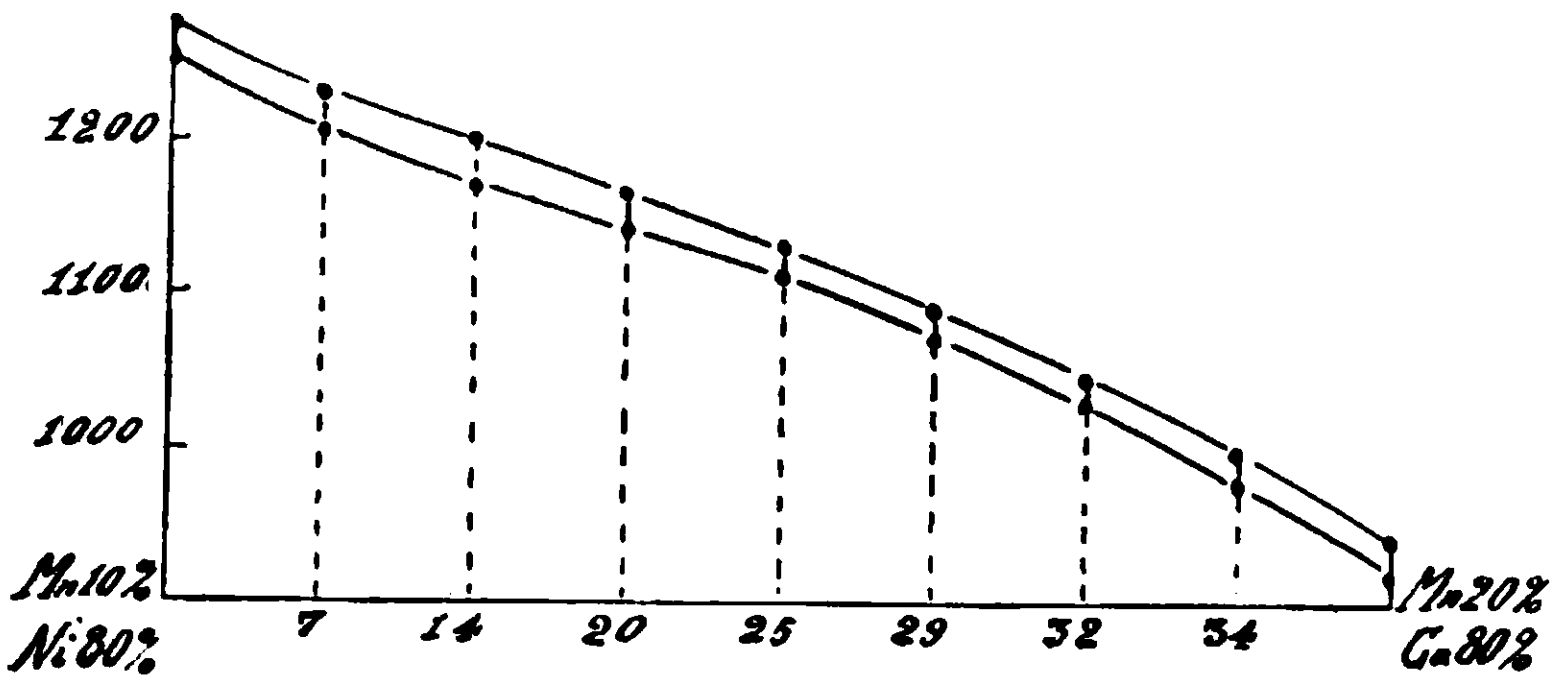



Fig. 7.

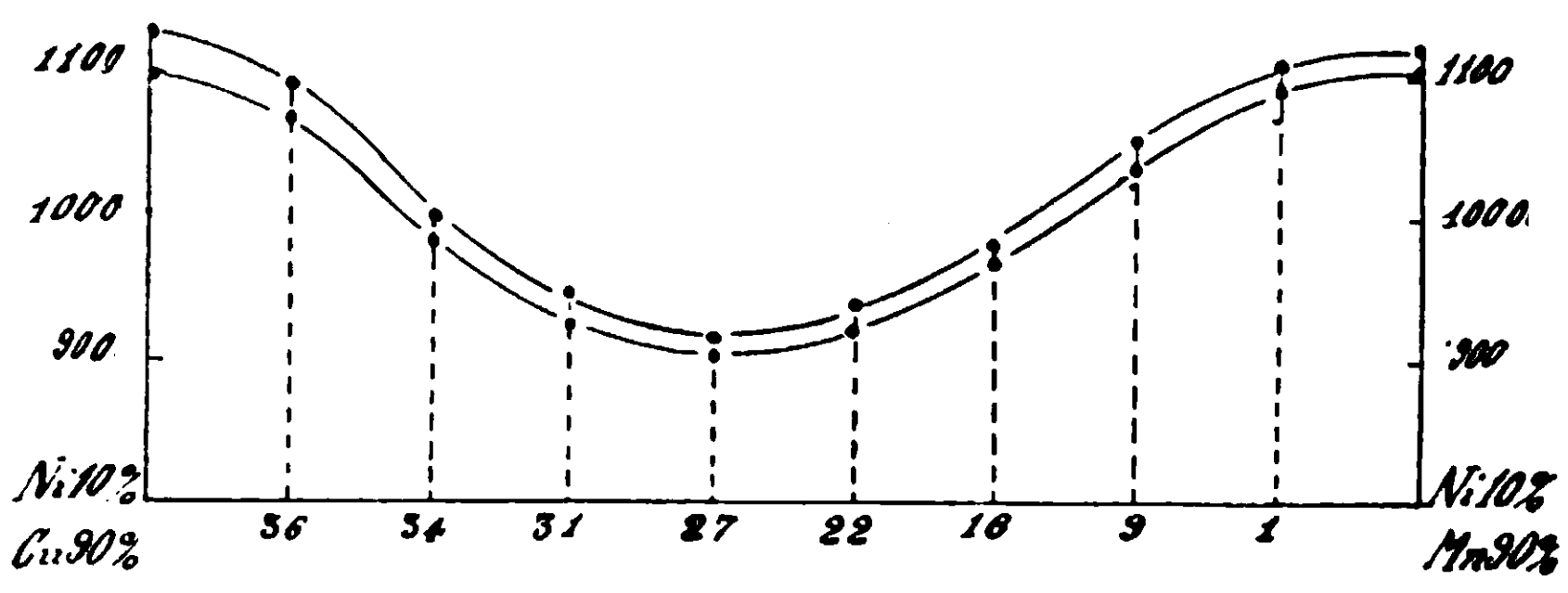



Fig. 8.

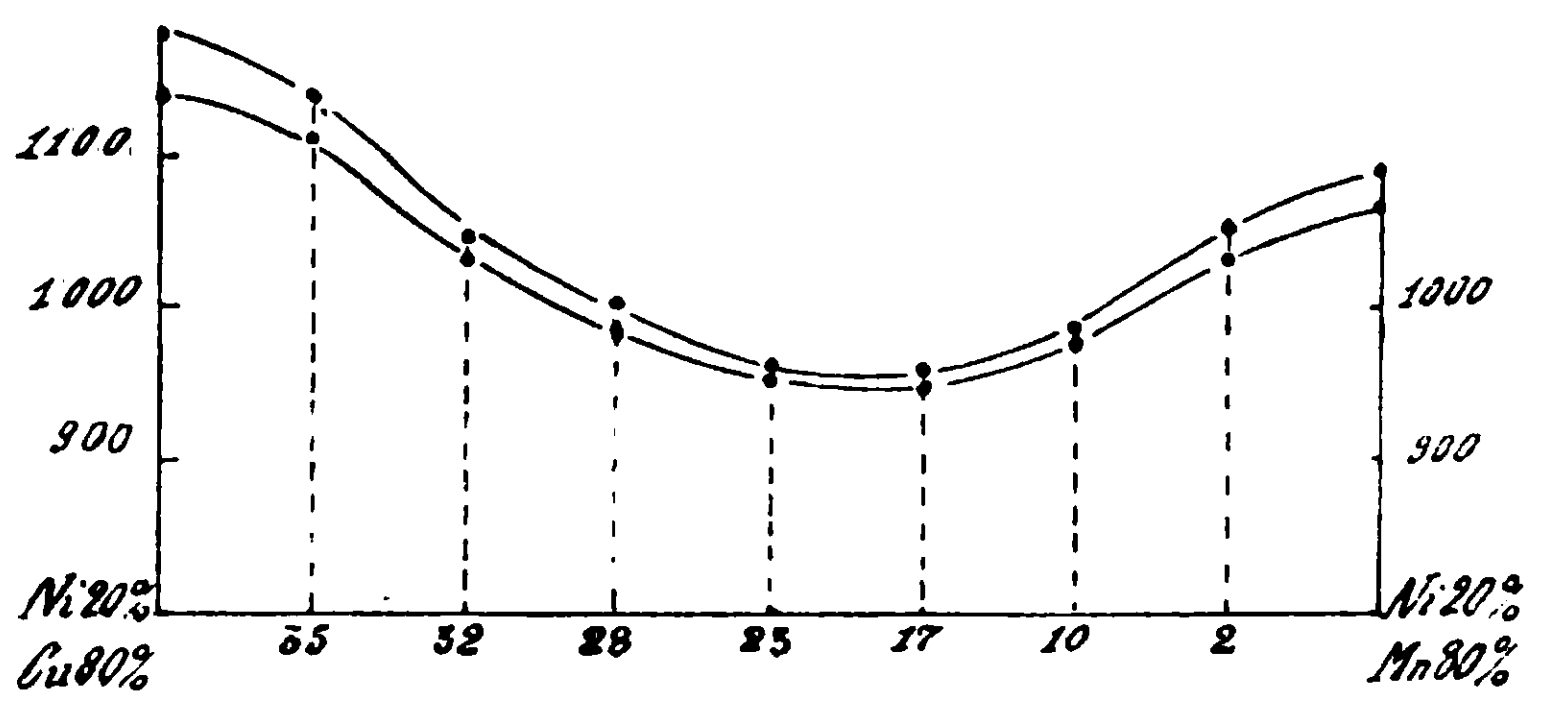



Fig. 9.

I numeri sulle ascisse sono i numeri d'ordine delle leghe.

Nelle tavole 1 e 2 da fig. 1 a 12 sono riprodotte le microfotografie di alcune delle leghe studiate.

L'attacco è stato fatto con soluzione cloridrica di cloruro ferrico.

L'ingrandimento è sempre di 80 diametri. Sotto ogni figura è riportato il numero d'ordine della lega a cui la microfotografia si riferisce.

Attaccando queste leghe compaiono nuclei di soluzione solida di cui la composizione va variando dal centro verso la periferia: questo è dovuto alla velocità di raffreddamento troppo forte in confronto alla velocità di diffusione della massa fusa nei cristalli misti separatisi per primi. La eterogeneità di composizione, e quindi di struttura, è tanto maggiore quanto più lungo è l'intervallo di cristallizzazione: le leghe appartenenti ai campi in cui la superficie finale di solidificazione è più lontana dalla superficie iniziale sono perciò più eterogenee delle leghe delle regioni in cui la superficie finale di solidificazione è più vicina alla iniziale.

Così i fot. 1 e 4 delle leghe 3 e 9 hanno l'aspetto più eterogeneo; le parti più fortemente attaccate e quindi più oscure sono soluzione solida più ricca di manganese separatasi per prima, e le meno attaccate e quindi più chiare sono soluzione solida più ricca di nichel e di rame separatasi per ultimo. Invece i fot. 8 e 9, i quali appartengono rispettivamente alle leghe 22 e 26 (quest'ultima è fortemente attaccata per metterne bene in luce la bella struttura poligonale) presentano la maggiore omogeneità di struttura, e queste infatti si trovano nella regione in cui la superficie finale è più vicina a quella iniziale di solidificazione.

In tutte le altre leghe la parte oscura attaccata è minore che nelle leghe 3 e 9 (fig. 1 e 4): esse appartengono al campo delle leghe ricche di nichel e di rame. Da esse all'inizio della solidificazione si separa una soluzione solida più ricca di Ni e Cu, e alla fine una soluzione solida più ricca di manganese; perciò le parti centrali dei cristalli più povere di manganese sono meno attaccate delle periferiche.

I fot. 3, 6, 7, 12 si riferiscono alle leghe 8, 15, 21, 23 della sezione al 10 % di manganese. La lega 8 è la più omogenea: si vede nettamente il contorno dei cristalli misti solo qua e là attaccato più fortemente. Questo contorno si vede ancora bene nella 15, e non si scorge più nelle leghe 21 e 33: evidentemente l'intervallo entro cui solidificano la 8 e la 15 è minore dell'intervallo entro cui solidificano la 21 e la 33. L'intervallo massimo è quello della 21, e perciò la sua struttura è la più eterogenea.

I fot. 5 e 10 sono delle leghe 13 e 19 della regione interna del triangolo delle concentrazioni.

I fot. 2 e 11 appartengono rispettivamente alle leghe 3 e 29 esposte per due ore a 900° per dare tempo alla soluzione solida di diventare omogenea. Quanto facilmente si riesca ad omogenizzare la soluzione solida si può dedurre dal confronto con i fot. 1 e 10 delle stesse leghe prima di essere ricotte.

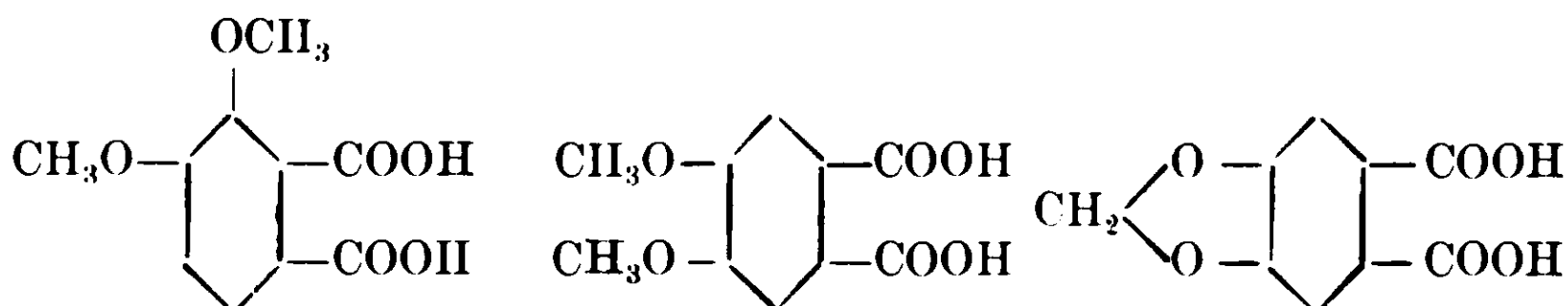
Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Sulla costituzione di alcuni acidi trimetossi-ftalici [1]

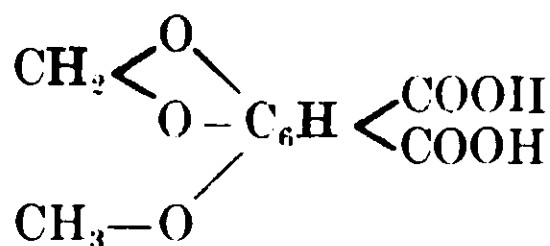
Nota di G. BARGELLINI e O. MOLINA.

Molte sostanze naturali, quando sono sottoposte all'ossidazione, dànno origine ad acido ftalico o ad acidi ossi- o metossi-ftalici, la conoscenza della costituzione dei quali è utile per chiarire la costituzione delle sostanze sottoposte all'ossidazione.

Così per esempio l'acido emipinico, l'acido meta-emipinico e l'acido idrastico

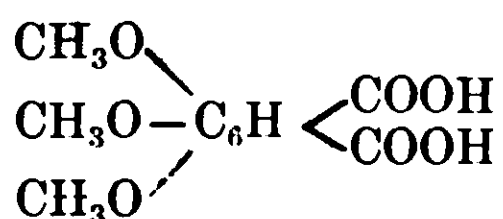
$$(CH_3O)_2C_6H_2(COOH)_2 \qquad (CH_3O)_2C_6H_2(COOH)_2 \qquad CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2(COOH)_2$$

si formano l'uno o l'altro nell'ossidazione di un grande numero di alcaloidi (narcotina, narceina, berberina, coridalina, papaverina, idrastina etc.).

L'acido cotarnico ottenuto per ossidazione della cotarnina [2] è un acido metil-metilen-triossi-ftalico della formula

$$CH_2{<}^{O}_{O}{>}(CH_3-O)C_6H{<}^{COOH}_{COOH}$$

[1] Una Nota preliminare su questo argomento fu da noi pubblicata nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, voi. 21, 2° sem., pag. 146 (1912).

[2] Roser, A., 254, 345 (1889).

Acidi trimetossi-ftalici della formula

$$\begin{matrix} CH_3O \diagdown & & \\ CH_3O - C_6H & < & \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \\ CH_3O \diagup & & \end{matrix}$$

sono stati ottenuti per ossidazione della Colchicina e dell'etere metilico della Columbamina.

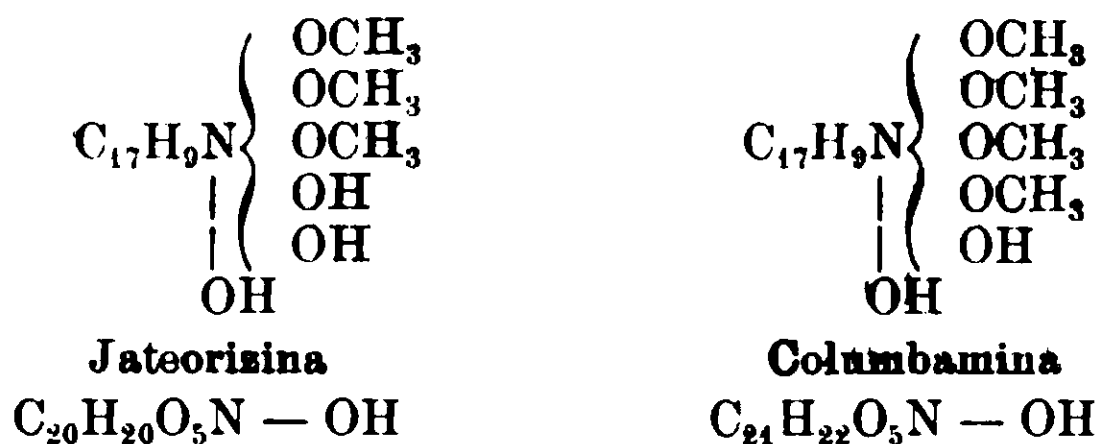
Poichè con le nostre ricerche siamo giunti alla preparazione sintetica di un acido 3-4-5-trimetossi-ftalico e possiamo portar nuova luce sulla costituzione di queste due sostanze naturali, crediamo opportuno esporre prima brevemente le ricerche eseguite con questi alcaloidi che hanno condotto alla loro demolizione ad acidi trimetossi-ftalici.

***

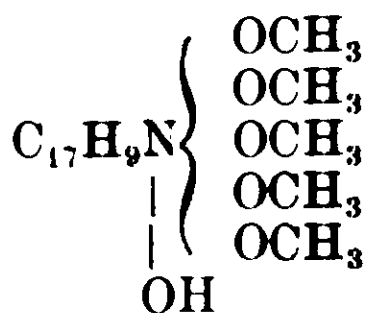
Dalle radici di Colombo (Jateorrhiza palmata) Gadamer [1] isolò nel 1902 due alcaloidi (che furono in seguito chiamati *Columbamina* e *Jateorizina*) dei quali, alcuni anni più tardi, prima Günzel e poi Feist [2] intrapresero lo studio.

Questi due alcaloidi, per tutte le loro proprietà chimiche, sono molto simili (e probabilmente anche di costituzione analoga) alla Berberina. Secondo Feist hanno fra loro una analogia di costituzione che si può rappresentare cogli schemi seguenti:

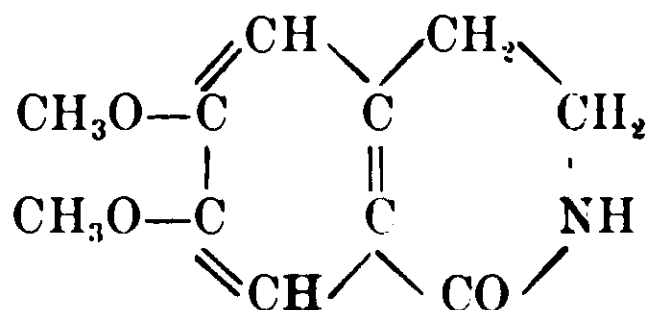
$$C_{17}H_9N \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ OH \\ OH \\ OH \end{cases} \qquad C_{17}H_9N \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ OH \\ OH \end{cases}$$

Jateorizina $C_{20}H_{20}O_5N - OH$ **Columbamina** $C_{21}H_{22}O_5N - OH$

Queste due sostanze hanno identico il nucleo $C_{17}H_9N$, ma differiscono l'una dall'altra soltanto per un gruppo metilico: infatti la Jateorizina e la Columbamina, quando vengono eterificate con CH_3J e KOH si trasformano ambedue nello stesso composto

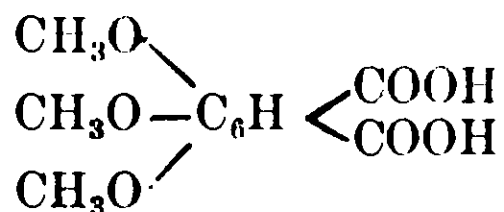
[1] **Gadamer, Arch. der Pharm., 240, 450 (1902) — C. B. 1902 (2) 1001.**
[2] **Feist, Arch. der Pharm., 245, 588 (1907) — C. B. 1908 (1) 528.**

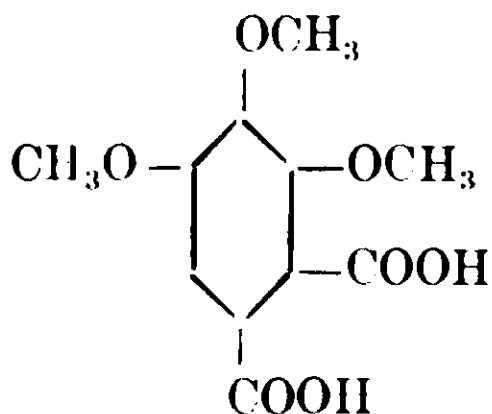
$$C_{17}H_9N \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{array} \right. \quad \text{(con OH legato a N)}$$

che è l'etere metilico della Columbamina o etere dimetilico della Jateorizina.

Ossidando questo composto con $KMnO_4$, Feist notò che si scinde in maniera simile alla Berberina e alla Coridalina: si forma cioè coridaldina

$$\begin{array}{ccccc} & CH & & CH_2 & \\ CH_3O-C & & C & & CH_2 \\ | & & \| & & | \\ CH_3O-C & & C & & NH \\ & CH & & CO & \end{array}$$

e contemporaneamente un acido non azotato, insolubile nell'acqua, il quale cristallizza dall'alcool in aghi scolorati fusibili a 202°.

Siccome nell'etere metilico della Columbamina sono contenuti 5 gruppi — OCH_3 e nella coridaldina ce ne sono soltanto due, era da supporsi che questo prodotto di ossidazione fosse un acido trimetossiftalico

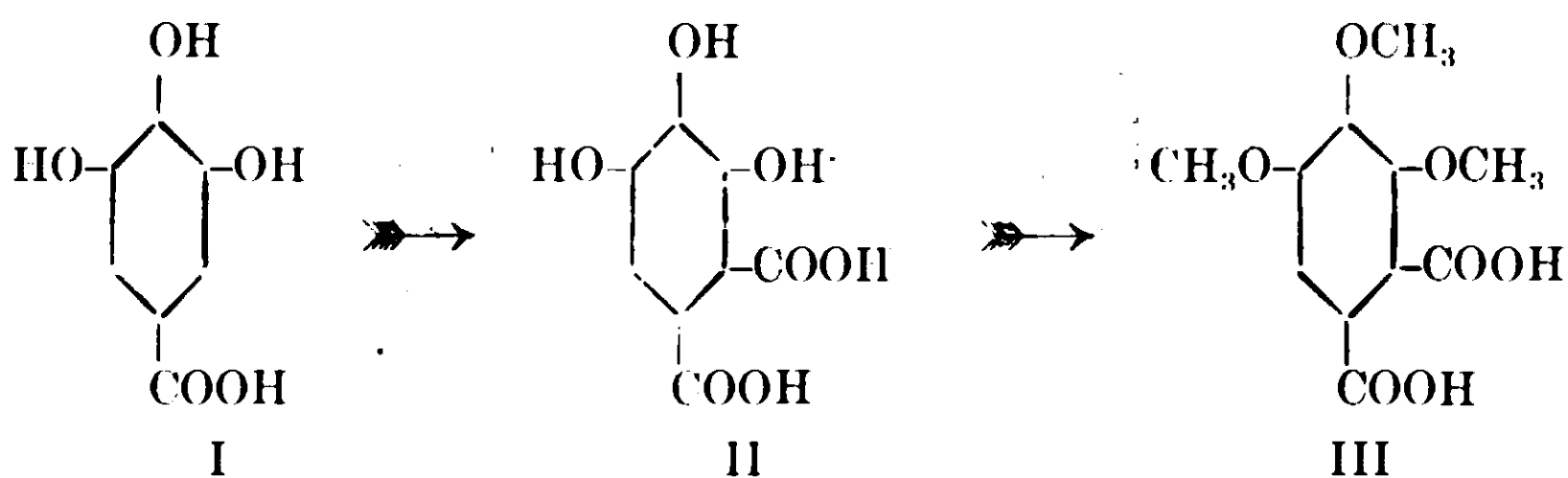
$$\begin{array}{l} CH_3O \diagdown \\ CH_3O - C_6H < \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \\ CH_3O \diagup \end{array}$$

ma i dati analitici ottenuti da Feist, forse per la impurezza del composto e perchè ne ebbe pochissimo a disposizione, non erano sufficienti per arrivare ad una conclusione sicura sulla sua costituzione. Siccome però Feist aveva notato che i residui di questo acido, dopo la determinazione dei metossili coll'acido iodidrico, davano alcune reazioni simili a quelle del pirogallolo, suppose dapprima che fosse un acido 3-4-5-trimetossi-ftalico

$$\begin{array}{ccc} & OCH_3 & \\ CH_3O- & \text{(anello benzenico)} & -OCH_3 \\ & & -COOH \\ & COOH & \end{array}$$

e cercò di prepararlo sinteticamente.

*
* *

Un acido pirogallol-dicarbonico era stato ottenuto da Senhofer e Brunner [1] riscaldando a 130° in autoclavi il pirogallolo o l'acido gallico in soluzione acquosa con carbonato ammonico e più tardi con rendita migliore da Brunner [2] riscaldando per 10 ore a 180° in corrente di CO_2 l'acido gallico con bicarbonato di sodio o di potassio in presenza di glicerina.

Feist lo ripreparò con quest'ultimo processo ed eterificò poi i suoi ossidrili fenici con diazometano. Ottenne così un acido trimetossi-ftalico al quale (considerando che l'acido triossi-ftalico corrispondente II era stato ottenuto introducendo un gruppo carbossilico nell'acido gallico I) attribuì la formula III di acido 3-4-5-trimetossi-ftalico:

```
      OH                    OH                       OCH3
HO-(    )-OH  →→   HO-(    )-OH    →→   CH3O-(    )-OCH3
                          -COOH                       -COOH
     COOH                 COOH                       COOH
       I                   II                         III
```

Per questo acido preparato sinteticamente Feist trovò il punto di fusione 195°, cioè molto vicino a quello dell'acido ottenuto dall'etere metilico della Columbamina, dal quale però differiva molto per la forma cristallina.

Perciò il problema della costituzione dell'acido ottenuto dagli alcaloidi della radice di Colombo rimase ancora indeciso.

*
* *

Sulla *Colchicina*, l'alcaloide del Colchicum autumnale non erano state fatte altre ricerche chimiche dopo quelle di Zeisel [3] che ne stabilì la formula $C_{22}H_{25}O_6N$ e dimostrò che contiene tre gruppi metossilici.

L'anno scorso Windaus [4] pubblicò i resultati di una serie di

(1) Senhofer e Brunner, M., 1. 468 (1880).
(2) Brunner. A., 351, 324 (1907) — C. B. 1907 (1) 1405.
(3) Zeisel, M., 4, 162 (1883) - 7, 568 (1886) - 9, 4 (1888) - 9, 868 (1888).
(4) Windaus, C. B. 1911 (1) 1638.

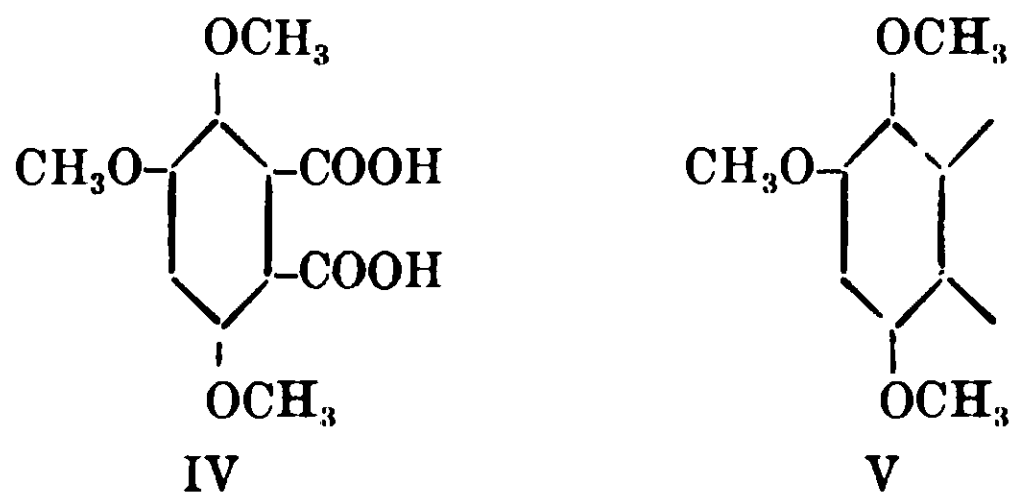
ricerche eseguite su questo alcaloide. Di queste ricerche è interessante per noi ricordare soltanto i resultati dell'ossidazione.

Aggiungendo una soluzione di $KMnO_4$ all'alcaloide in presenza di alcali, Windaus ottenne, insieme ad acido ossalico, un acido della formula $C_{11}H_{12}O_7$ fusibile a 175°-176°, il quale è un acido trimetossiftalico, che dà facilmente l'anidride $C_{11}H_{10}O_6$ fusibile a 143°-144°.

Windaus descrisse ancora un'anilide di questo acido, fusibile a 146° e corrispondente alla formula $C_{17}H_{15}O_5N$.

Poichè quest'acido ricavato dalla Colchicina era differente dall'acido 3-4-5-trimetossi-ftalico (III) sintetico di Feist e poichè non sono teoricamente possibili che due acidi trimetossi-o-ftalici, Windaus attribuì ad esso per esclusione la formula IV di acido 3-4-6-trimetossi-o-ftalico

OCH_3
CH_3O — COOH
— COOH
OCH_3
IV

OCH_3
CH_3O
OCH_3
V

E con questo ragionamento (giusto, quando si accettino per vere la costituzione dell'acido di Senhofer e Brunner e la costituzione dell'acido trimetossi-ftalico sintetico di Feist) si venne alla conclusione che nella Colchicina sono contenuti tre gruppi — OCH_3 in posizione 1-2-4 (formula V).

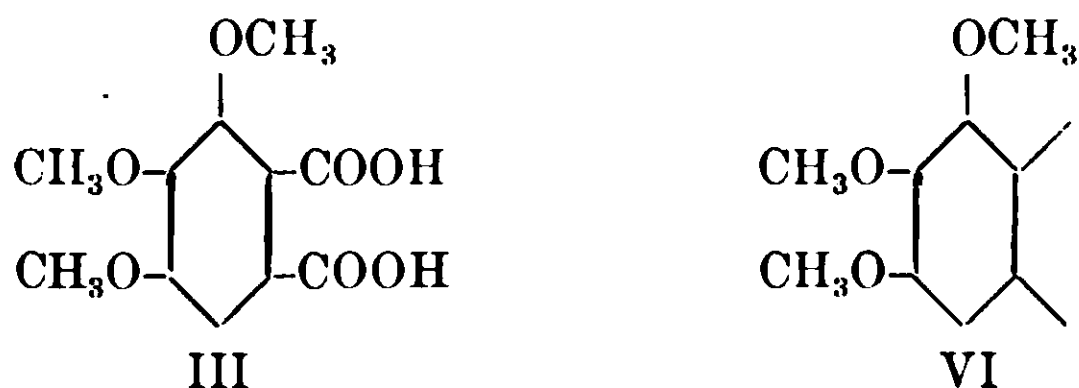
***

Con un processo che fra poco descriveremo noi abbiamo potuto preparare un acido trimetossi-o-ftalico al quale con sicurezza spetta la formula III di acido 3-4-5-trimetossi-ftalico.

Quest'acido da noi ottenuto sinteticamente si fonde a 175°, come l'acido che Windaus ottenne dalla Colchicina e, come questo, dà un'anidride fusibile a 143° e un'anilide fusibile a 146°.

La identità dei punti di fusione dei composti da noi preparati e di quelli ottenuti da Windaus, la identità dei caratteri di solubilità e delle altre proprietà descritte da Windaus, ci autorizzano quindi a ritenere che l'acido ottenuto per ossidazione della Colchi-

cina è un acido 3-4-5-trimetossi-o-ftalico e che perciò nella Colchicina sono contenuti tre gruppi — OCH_3 in posizione vicinale (formula VI).

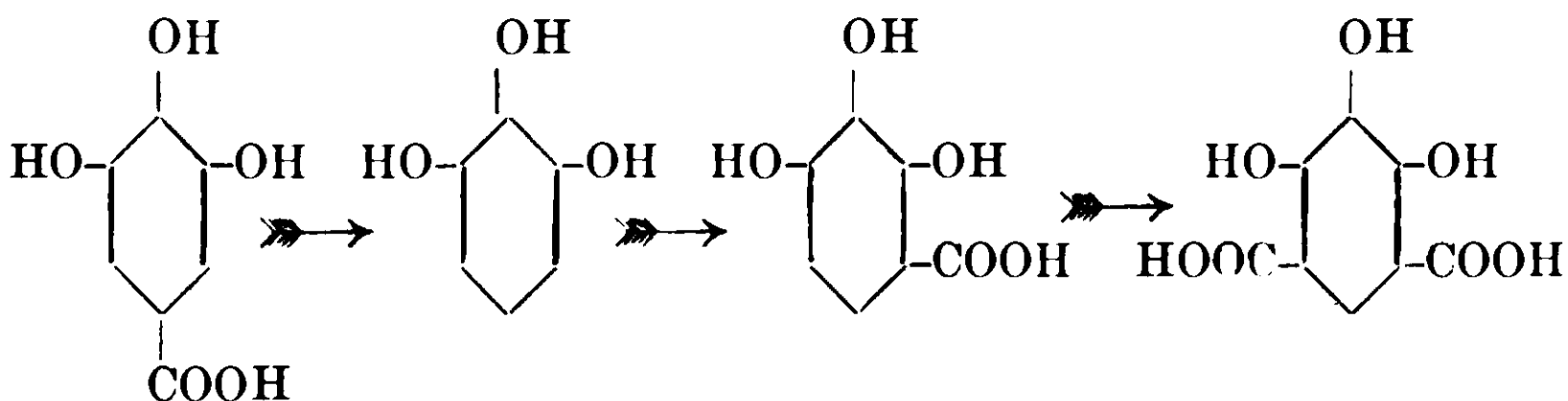
$$\text{III: } C_6H(OCH_3)_3(COOH)_2 \qquad \text{VI}$$

Però, le proprietà dell'acido da noi preparato erano ben differenti da quelle del così detto acido 3-4-5-trimetossi-ftalico fusibile a 195°, che Feist aveva preparato, come abbiamo detto prima, eterificando con diazometano l'acido pirogallol-dicarbonico di Senhofer e Brunner.

Considerando che il metodo di sintesi da noi seguito per preparare il nostro acido e tutte le sue proprietà chimiche ci davano la sicurezza che esso fosse veramente l'acido 3-4-5-trimetossi-o-ftalico, si doveva pensare allora che l'acido di Feist non avesse la costituzione che gli era stata attribuita.

Una nota recente di Voswinckel e de Weerth [1] ha risolto questo problema mentre noi eravamo per intraprenderne lo studio. Questi Autori, riusciti infruttuosi i loro tentativi per trasformare in anidride l'acido pirogallol-dicarbonico di Senhofer e Brunner, espressero il convincimento che a quest'acido fosse da attribuire non la formula II ammessa finora, ma la formula VII di acido 2-3-4-triossi-isoftalico [2].

[1] Voswinckel e de Weerth, B., 45, 1242 (1912) — C. B. 1912, I, 1899.

[2] Per spiegare come quest'acido si formi riscaldando a 180° l'acido gallico con bicarbonato di sodio o di potassio in presenza di glicerina, bisogna ammettere che l'acido gallico perda CO_2 trasformandosi in pirogallolo e che questo poi con CO_2 formi prima l'acido 2-3-4-triossi-benzoico e poi l'acido 2-3-4-triossi-isoftalico:

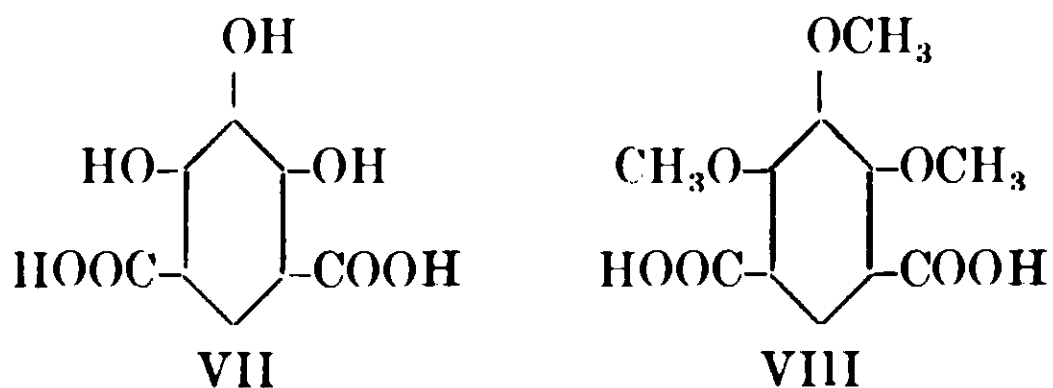
$$C_6H_2(OH)_3COOH \rightarrow C_6H_3(OH)_3 \rightarrow C_6H_2(OH)_3COOH \rightarrow C_6H(OH)_3(COOH)_2$$

Tale interpretazione ci sembra bene in accordo con la facile eliminabilità del carbossile dall'acido gallico [Cazeneuve, Bl., (3), 7, 549 (1892)] e col fatto ben noto che quando si riscalda a 100° il pirogallolo in soluzione

L'osservazione di Voswinckel e de Weerth è quindi in perfetto accordo colle nostre esperienze, perchè da essa si deve dedurre che l'acido sintetico di Feist, fusibile a 195°, è un acido 2-3-4-trimetossi-isoftalico (VIII).

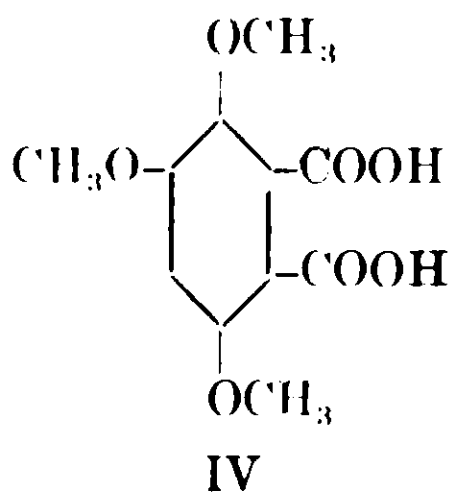
OH | HO- -OH | HOOC- -COOH

VII

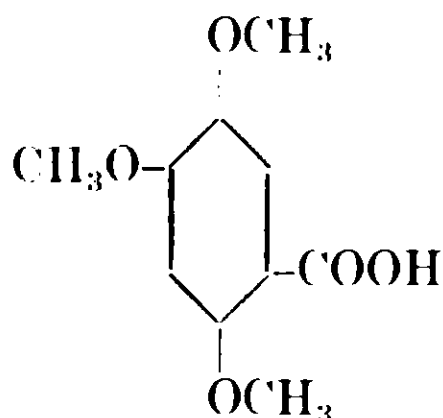
OCH_3 | CH_3O- $-OCH_3$ | HOOC- -COOH

VIII

Non resta dubbio quindi che l'acido fusibile a 175° ricavato dalla Colchicina è acido 3-4-5-trimetossi-o-ftalico (III) identico a quello preparato da noi sinteticamente; e per l'acido fusibile a 202°, ottenuto per ossidazione dell'etere metilico della Columbamina, quando sia dimostrato (come sembra probabile) che è un acido trimetossi-o-ftalico, resta la formula IV di acido 3-4-6-trimetossi-o-ftalico:

OCH_3 | CH_3O- -COOH | -COOH | OCH_3

IV

Di questo etere trimetilico dell'acido ossiidrochinon-dicarbonico si potrà fare la sintesi partendosi dall'acido asaronico

OCH_3 | CH_3O- | -COOH | OCH_3

---

acquosa con bicarbonato di sodio o di potassio, si forma acido 2-3-4 triossi-benzoico [Kostanecki, B., 18, 3205 (1885)] e mai acido gallico, per la tendenza che ha il gruppo carbossilico in queste reazioni a entrare in posizione o-p ai gruppi ossidrilici.

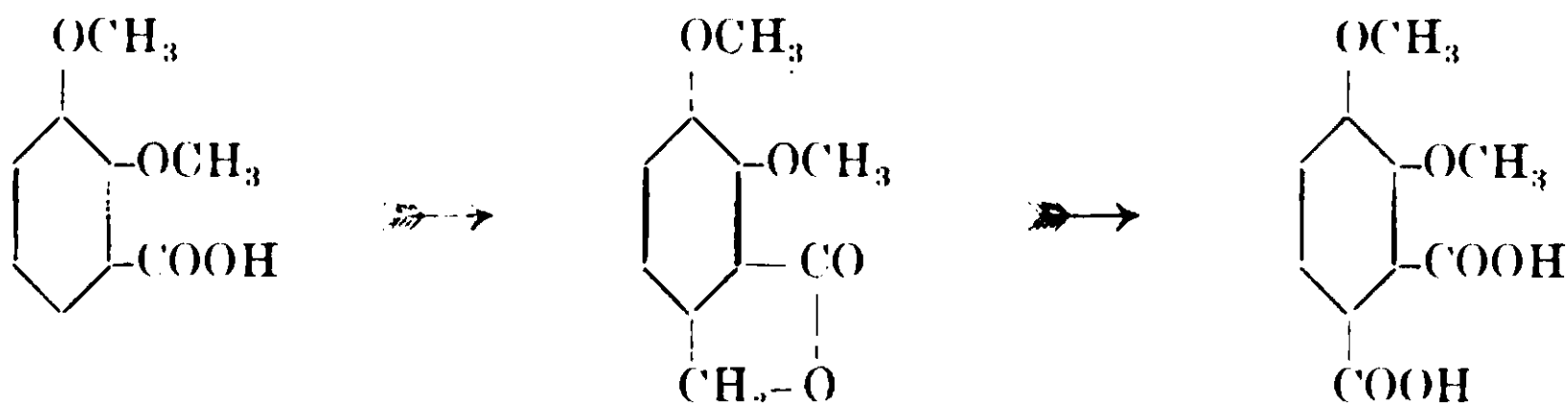
Se dunque, quando si introduce nella molecola del pirogallolo un solo gruppo carbossilico, questo va ad occupare la posizione o-p ai due ossidrili 1-3, è logico pensare che quando si introducono due gruppi carbossilici, essi tendano ad entrare nelle due posizioni o-p che sono libere e che si formi cioè un acido 2-3-4-triossi-isoftalico.

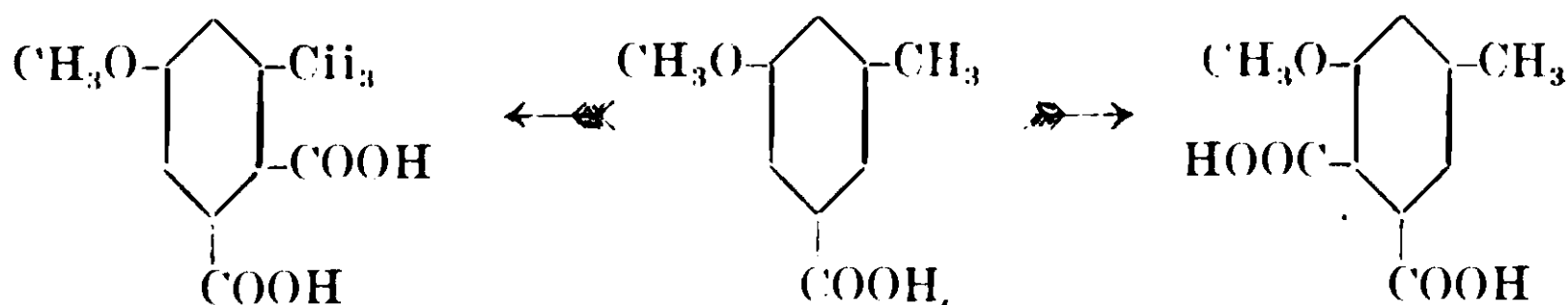
e seguendo una via analoga a quella che noi, partendosi dall'acido trimetil-gallico, abbiamo percorso per preparare il nostro acido 3-4-5-trimetossi-ftalico. Ma le difficoltà che abbiamo incontrate per avere a disposizione una quantità sufficiente di acido asaronico non ci hanno permesso per ora di eseguire questa sintesi.

***

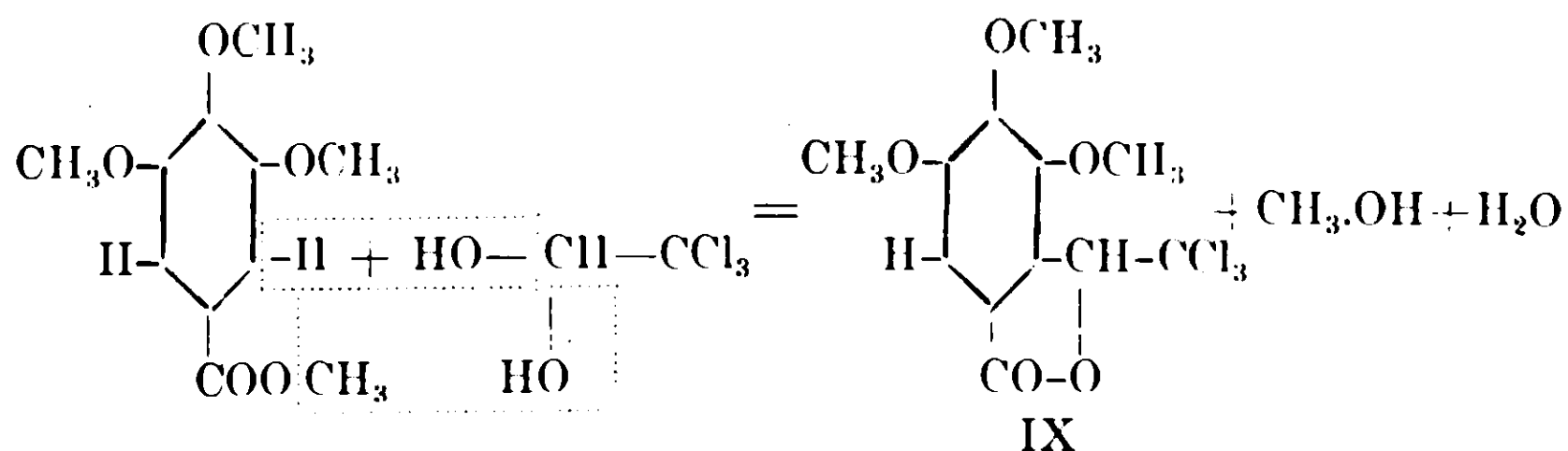
Per ottenere l'acido 3-4-5-trimetossi-o-ftalico, abbiamo eseguito con l'etere metilico dell'acido trimetil-gallico una reazione, studiata per la prima volta da Fritsch [1] che è fondata sulla capacità che hanno gli eteri degli ossiacidi aromatici di condensarsi con cloralio in presenza di H_2SO_4 in modo che la catena di due atomi di carbonio del cloralio si unisce all'anello benzenico in posizione orto al carbossile.

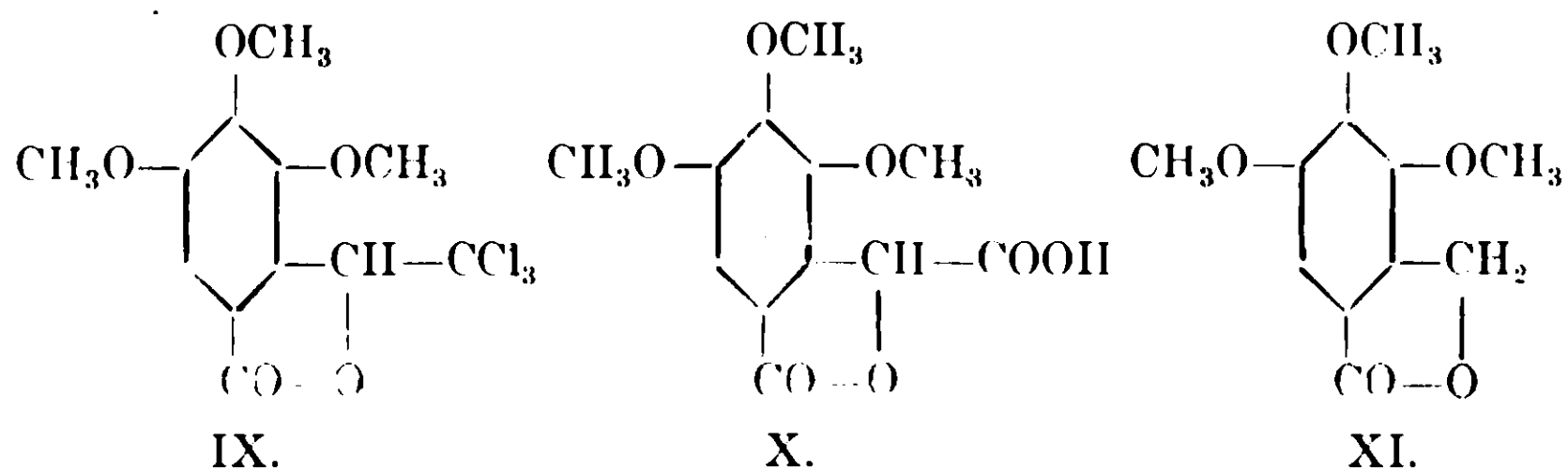
Coll'aiuto di questa reazione Fritsch [2] per esempio potè eseguire la sintesi della meconina e dell'acido emipinico

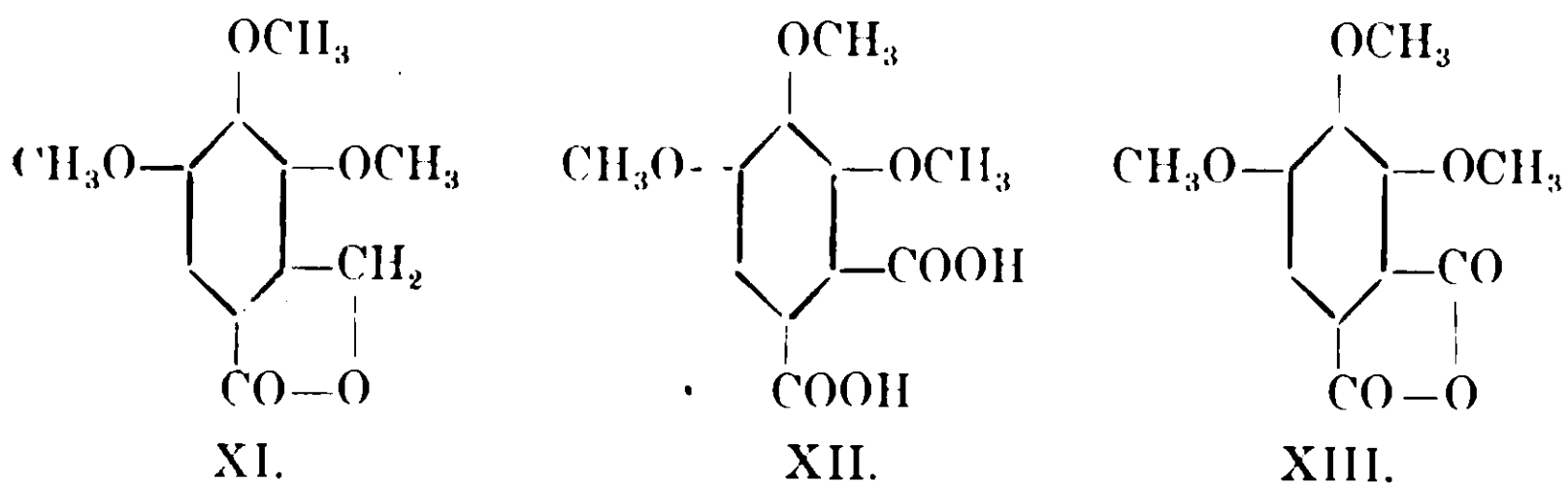
OCH_3 | $-OCH_3$ $-COOH$ → OCH_3 | $-OCH_3$ $-CO$ | CH_2-O → OCH_3 | $-OCH_3$ $-COOH$ | $COOH$

e più recentemente Meldrum [3] partendosi dall'acido 5-metossi-m-toluico potè ottenere sinteticamente l'etere metilico dell'acido β-coccinico (identico a quello ricavato dall'acido carminico della cocciniglia) e contemporaneamente l'etere metilico di un acido isomero che chiamò γ-coccinico.

CH_3O- $-CH_3$ $-COOH$ | $COOH$ ← CH_3O- $-CH_3$ | $COOH$, → CH_3O- $-CH_3$ $HOOC-$ | $COOH$

(1) Fritsch, A., 296, 351 (1897) — C. B. 1897 (2) 583.
(2) Fritsch, A., 301, 359 (1898) — C. B. 1898 (2) 712.
(3) Meldrum, Soc., 99, 1712 (1911) — C. B. 1911 (2) 1859.

L'etere metilico dell'acido trimetil-gallico reagisce con cloralio idrato in presenza di H_2SO_4 conc. nel modo seguente:

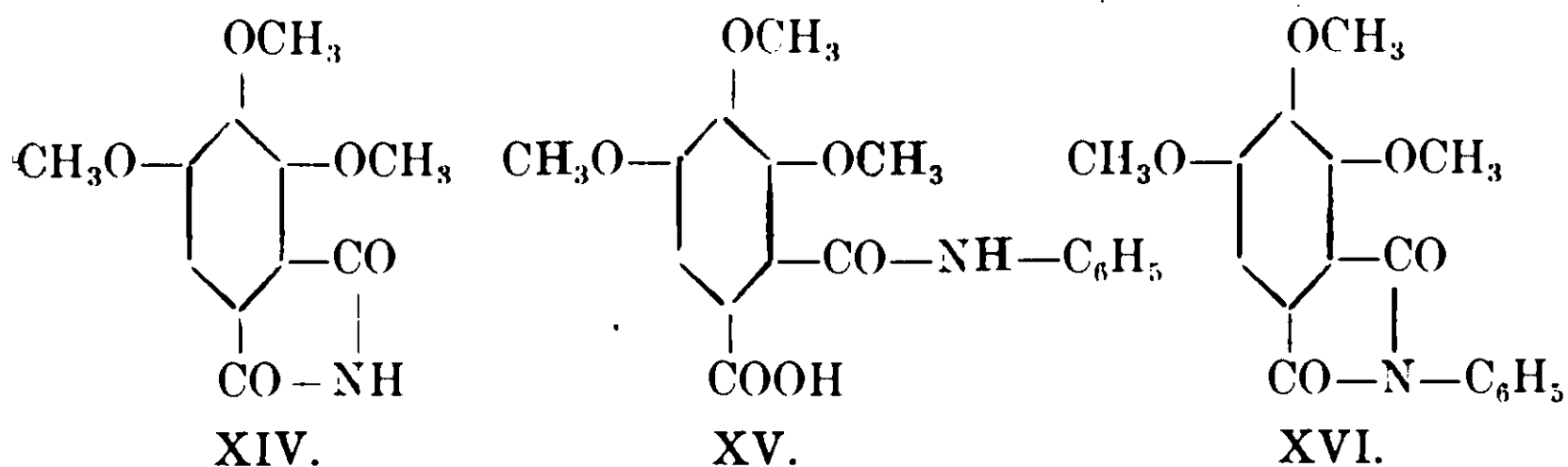
```
         OCH3                                    OCH3
          |                                       |
CH3O- /  \ -OCH3                        CH3O- /  \ -OCH3
     |    |                        =         |    |              + CH3.OH + H2O
H-    \  / -H  +  HO— CH—CCl3               H- \  / -CH-CCl3
          |             |                         |    |
       COO CH3         HO                        CO-O
                                                  IX
```

Nella *trimetossi-triclor-metil-ftalide* (IX) che in tal modo si forma, i tre atomi di cloro vengono facilmente sostituiti da tre ossidrili per azione degli alcali, cioè il gruppo $—CCl_3$ viene trasformato in $—COOH$. Si ottiene così l'*acido trimetossi-ftalid-carbonico* (X), il quale per riscaldamento sopra il suo punto di fusione perde CO_2 e si trasforma nettamente nella *trimetossi-ftalide* (XI) corrispondente

```
        OCH3                      OCH3                        OCH3
         |                         |                           |
CH3O—  /  \ —OCH3        CH3O— /  \ —OCH3            CH3O— /  \ —OCH3
      |    |                  |    |                      |    |
       \  / —CH—CCl3           \  / —CH—COOH               \  / —CH2
         |     |                 |    |                      |    |
        CO— O                   CO—O                        CO—O
        IX.                      X.                          XI.
```

Ossidando infine la trimetossi-ftalide in soluzione alcalina con $KMnO_4$ si ottiene l'*acido trimetossi-ftalico* (XII) corrispondente, il quale per la sua maniera di formazione e per la facilità con cui si trasforma in *anidride* (XIII) è certamente *acido 3-4-5-trimetossi-o-ftalico*

```
        OCH3                      OCH3                        OCH3
         |                         |                           |
CH3O—  /  \ —OCH3        CH3O- /  \ —OCH3            CH3O— /  \ —OCH3
      |    |                  |    |                      |    |
       \  / —CH2               \  / —COOH                  \  / —CO
         |    |                  |                           |    |
        CO—O                   COOH                         CO—O
        XI.                     XII.                        XIII.
```

I punti di fusione dell'acido e dell'anidride sono rispettivamente 175° e 143°, esattamente come l'acido e l'anidride che Windaus ot-

tenne per ossidazione della Colchicina. Inoltre per azione dell'anilina sull'anidride, si ha un'*anilide* (XVI) fusibile a 146°, come quella descritta da Windaus.

Noi preparammo ancora l'*immide* (XIV) di questo acido e l'*acido ftalanilico* (XV) corrispondente, che non erano stati descritti da Windaus.

```
          OCH3                     OCH3                               OCH3
           |                        |                                  |
CH3O—/\—OCH3          CH3O—/\—OCH3                  CH3O—/\—OCH3
    |  |—CO               |  |—CO—NH—C6H5               |  |—CO
     \/   |                \/                              \/   |
      |   |                 |                               |   |
     CO—NH                COOH                             CO—N—C6H5
     XIV.                  XV.                             XVI.
```

Nella parte sperimentale descriveremo più esattamente la preparazione e le proprietà dei composti da noi ottenuti per mezzo dei quali noi possiamo dunque gettar nuova luce sulla costituzione della Colchicina.

PARTE SPERIMENTALE.

Acido trimetil-gallico. — L'etere trimetilico dell'acido gallico, che è stato il prodotto di partenza delle ricerche che descriveremo, fu ottenuto col metodo indicato da Graebe e Martz [1] che, rispetto agli altri metodi che si conoscono per prepararlo [2] ha il vantaggio di dare, con minore spesa, rendita migliore e prodotto più puro.

Gr. 25 di acido gallico si sciolgono in una soluzione di gr. 30-35 di idrato sodico in 100-150 cc. di acqua: nella soluzione scura si versano poco a poco in tempo di mezz'ora cc. 47-48 di solfato dimetilico, il quale reagisce energicamente con sviluppo di calore. Dopo aver lasciato in riposo per qualche ora, si completa la reazione, scaldando il liquido per due ore a ricadere. Si lascia raffreddare e si acidifica con acido cloridrico: così si deposita l'acido trimetil-gallico sempre di colore un po' bruno: si raccoglie su filtro e si fa cristallizzare dall'acqua calda dopo ebollizione con carbone animale. Così si ottiene puro in aghi scolorati fusibili a 163°-164°.

[1] Graebe e Martz, A., 340, 219 (1905) — C. B, 1905 (2) 472.

[2] Will, B., 21, 2022 (1888); Perkin e Weizmann, Soc., 89, 1655 (1906) — C. B. 1907 (1) 406.

La sua soluzione acquosa non viene colorata dal cloruro ferrico, indizio che gli ossidrili fenici dell'acido gallico sono stati tutti eterificati dal solfato dimetilico.

Etere metilico dell'acido trimetil-gallico. — La eterificazione del carbossile libero dell'acido trimetil-gallico fu eseguita facendo bollire per 6 ore a ricadere una soluzione di gr. 20 di acido trimetil-gallico in 100 cc. di alcool metilico con 10 cc. di H_2SO_4 conc. Si fa distillare poi l'alcool a b. m.; al residuo si aggiunge acqua e si estrae con etere. Dopo aver agitato con idrato sodico la soluzione eterea (per ricuperare un po' di acido trimetil-gallico che resta inalterato) si fa distillare l'etere. Rimane un residuo oleoso che per raffreddamento si rapprende in una massa bianca cristallina.

A pressione ordinaria, distilla inalterato a 302°.

E' da notarsi che Will (loc. cit.) che preparò per il primo questa sostanza, riportò il punto di ebollizione 274°-275°. La differenza fra questi numeri è probabilmente da attribuirsi al fatto che Will dimenticò di riferire che la temperatura di ebollizione indicata era stata determinata a pressione ridotta. Degli altri chimici che, dopo Will, hanno avuta fra le mani questa sostanza, nessuno riferisce la sua temperatura di ebollizione.

Il punto di fusione della sostanza purificata per distillazione o per cristallizzazione dall'etere è 82°, come quello indicato da Will.

Condensazione dell'etere metilico dell'acido trimetil-gallico con cloralio — Trimetossi-triclor-metil-ftalide. — Per ottenere tale prodotto di condensazione furono eseguiti molti tentativi in diverse condizioni, ma nel modo seguente ottenemmo i migliori resultati.

Gr. 10 di cloralio idrato si mescolano con gr. 10 di etere metilico dall'acido trimetil-gallico (riscaldato leggermente a b. m. per mantenerlo fuso) e si aggiungono poi gr. 60 di acido solforico concentrato.

La mescolanza che comincia subito a diventare bruna, si lascia stare a temperatura ordinaria agitando spesso.

Dopo due o tre giorni la reazione è completa: il liquido è bruno quasi nero e torbido perchè contiene in sospensione una piccola quantità di sostanza granulosa bruna. Si aggiunge allora acqua che fa precipitare una sostanza bruna oleosa che poi, dopo essere stata lavata con molta acqua, diviene più densa, quasi solida, ma sempre appiccicosa. La rendita è quasi quantitativa.

Provammo ancora ad eseguire la reazione con cloralio anidro, ma senza nessun speciale vantaggio.

Fin dalle prime esperienze che facemmo, notammo l'inconveniente che, usando l'etere metilico dell'acido trimetil-gallico solido, questo si disciogliева con lentezza nell'acido solforico conc. e la reazione avveniva con difficoltà. Pensammo allora di portare in soluzione questo etere con un poco di acido acetico, prima di aggiungere l'acido solforico. In tali condizioni però la reazione avviene a temperatura ordinaria molto lentamente (nell'inverno, dopo 16 giorni ottenemmo quasi tutto l'etere metilico dell'acido trimetil-gallico inalterato). Se invece si riscalda la mescolanza per qualche ora a b. m. si ha soltanto acido trimetil-gallico, proveniente dalla saponificazione del suo etere metilico.

Risultati negativi ottenemmo anche usando come condensante l'acido solforico al 73 $^0/_0$ cioè corrispondente alla formola S $(OH)^6$.

Il prodotto greggio della reazione, che costituisce una massa rossastra semisolida, si purifica sciogliendolo nell'alcool e facendo bollire la soluzione con carbone animale: si filtra e si aggiunge acqua alla soluzione alcoolica fredda fino a leggero intorbidamento: dopo breve tempo si deposita il prodotto in aghetti bianchi. Si può ottenerlo ben cristallizzato anche sciogliendolo a caldo nell'etere di petrolio e lasciando raffreddare la soluzione. La sostanza si purifica infine con un'altra cristallizzazione dall'alcool e acqua. Si ha così in aghetti bianchi che, riscaldati, si rammolliscono e si fondono a 70°-71°.

La sostanza fu seccata nel vuoto su acido solforico fino a peso costante e analizzata.

Gr. 0,2262 di sostanza bruciata con cromato di piombo dettero gr. 0,3472 di CO_2 e gr. 0,0720 di H_2O.

Gr. 0,2075 di sostanza dettero gr. 0,2581 di Ag Cl.

Donde $^0/_0$	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{11}O_5Cl_3$
C	41,86	42,17
H	3,53	3,23
Cl	30,76	31,18

Di questa sostanza fu determinato anche il peso molecolare col metodo crioscopico.

Solvente benzolo (K = 51) — Congela a 5°,82

Concentrazione %	Abbassamento	P. M. Trovato
1,218	0,19	327
2,407	0,37	331
2,975	0,45	337
4,12	0,61	344
6,38	0,92	353
8,90	1,25	363

P. M. Calcolato per $C_{12}H_{11}O_5Cl_3$ — 341,5

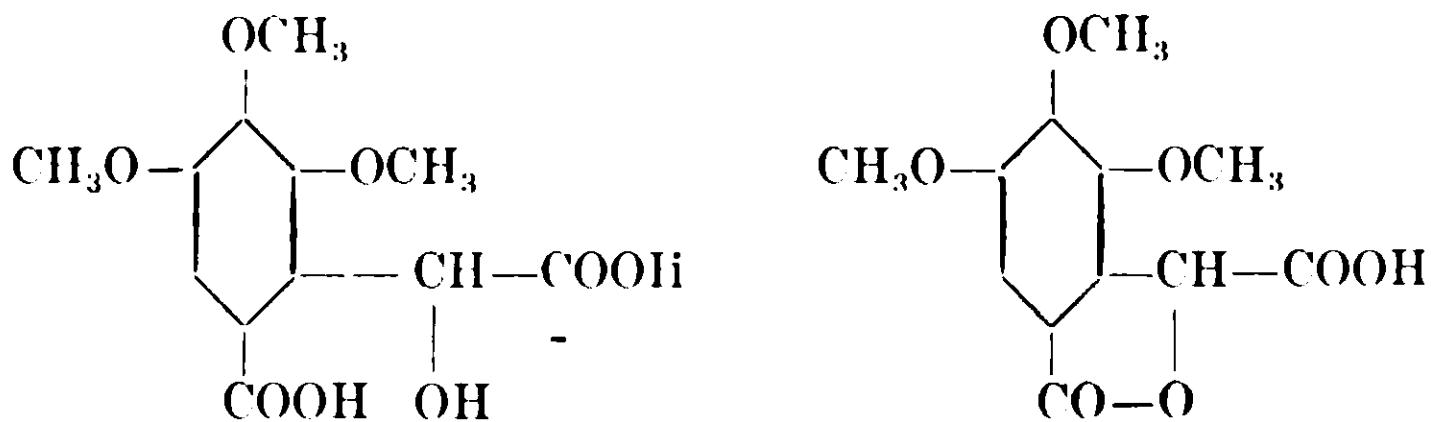
Questa trimetossi-triclor-metil-ftalide è insolubile nell'acqua: si discioglie facilmente nell'alcool, etere, acetone, cloroformio, benzolo. É solubile a caldo anche nell'etere di petrolio.

Acido trimetossi-ftalid-carbonico. — La trimetossi-triclor-metil-ftalide non si discioglie negli alcali a freddo: soltanto dopo lungo riscaldamento con soluzione di idrato sodico reagisce disciogliendosi perchè si forma il sale di sodio dell'acido trimetossi-ftalid-carbonico. La maniera migliore per compiere tale saponificazione consiste nel riscaldare la sostanza a b. m. con una soluzione di idrato sodico al 10 % circa, decantare dopo un'ora o due la soluzione, continuare a riscaldare la triclor-metil-ftalide con nuova quantità di soluzione di idrato sodico e ricambiarla di nuovo finchè la ftalide si è disciolta tutta. La soluzione alcalina fredda si estrae poi con etere per portar via un pò di ftalide che può esser rimasta inalterata e infine si acidifica con acido solforico. La soluzione allora si intorbida un poco, ma anche per raffreddamento non si deposita nulla: se si estrae con etere, e si fa distillare questo solvente, rimane l'acido trimetossi-ftalid-carbonico sotto forma di sostanza oleosa che dopo qualche tempo si rapprende in mammelloni formati da aghetti bianchi.

Se invece, dopo aver acidificato il liquido alcalino con acido solforico, si mantiene il liquido stesso all'ebollizione per circa mezz'ora, per raffreddamento si deposita l'acido cristallizzato in mammelloni formati di aghetti bianchi.

Questa differenza di comportamento è da attribuirsi al fatto (ge-

nerale del resto per tutti i lattoni) che quando l'acido viene liberato dal suo sale di sodio per azione dell'acido solforico in liquido freddo, rimane in soluzione sotto forma di ossiacido, più solubile nell'acqua, e da questo, soltanto per riscaldamento della soluzione acquosa, si forma l'acido lattonico poco solubile nell'acqua dalla quale si deposita per raffreddamento.

```
           OCH3                                  OCH3
            |                                     |
 CH3O—  /\  —OCH3                      CH3O—  /\  —OCH3
       |  |                                  |  |
       |  |—— CH—COOH                        |  |—CH—COOH
        \/     |                              \/   |
        |      |                              |    |
       COOH   OH                              CO—O
```

L'acido trimetossi-ftalid-carbonico così ottenuto con rendita quasi quantitativa, si purifica facendolo sciogliere nel benzolo e aggiungendo etere di petrolio fino a intorbidamento: così poco per volta si deposita ben cristallizzato.

Si ottiene puro infine facendolo cristallizzare dall'acqua calda: si ha per raffreddamento in mammelloni formati di aghetti bianchi.

Fonde a 142^0-143^0 e a temperatura più elevata sviluppa gas.

La sostanza fu seccata nel vuoto su acido solforico fino a peso costante e analizzata.

Per riscaldamento a 100^0 non perde di peso.

Sostanza gr. 0,2315; CO_2 gr. 0,4558; H_2O gr. 0,0968.

Donde $^0/_0$	Trovato	C 53,69	H 4,64
per $C_{12}H_{12}O_7$	Calcolato	C 53,73	H 4,47

L'acido trimetossi-ftalid-carbonico si scioglie facilmente nell'acetone, alcool, benzolo, cloroformio e etere acetico. Non è molto solubile nell'etere: è insolubile nell'etere di petrolio e nel solfuro di carbonio.

Sali di bario — Un sale di bario dell'acido trimetossi-ftalid-carbonico si ottiene riscaldando per qualche ora una soluzione acquosa dell'acido con un eccesso di carbonato di bario. Si filtra e il liquido si fa svaporare a b. m. finchè comincia a cristallizzare. Allora si filtra di nuovo e si lascia cristallizzare in un essiccatore. Si deposita così il sale bianco cristallino che si filtra, si lava e si fa seccare dapprima all'aria e poi in un essiccatore nel vuoto.

Riscaldato a 100^0 per 14 ore non perde di peso.

Sostanza gr. 0,2124; $BaSO_4$ gr. 0,0731; Trovato Ba % 20,25

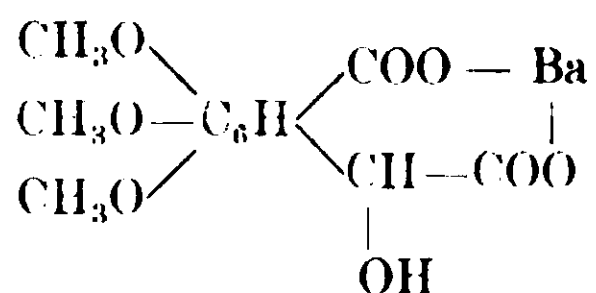
» gr. 0,3516; » gr. 0,1214 » » 20,32

per $(C_{12}H_{11}O_7)^2$ Ba . . . . Calcolato » 20,42

La soluzione acquosa di questo sale di bario non precipita con acetato di rame. Con acetato di piombo dà un precipitato bianco fioccoso. Con nitrato d'argento dà un precipitato bianco caseoso, solubile in ammoniaca.

— Un *sale di bario* di composizione differente si ottiene quando si fa disciogliere l'acido in una soluzione calda di idrato di bario e si fa passare poi una corrente di anidride carbonica per eliminare l'eccesso di idrato di bario. Dopo si filtra, si svapora fino a secco a b. m., si riprende con acqua calda, si filtra di nuovo e si concentra finchè comincia a cristallizzare.

In questo modo si ha un sale bianco di aspetto cristallino, il quale, sottoposto all'analisi, dette numeri molto prossimi alla formula $C_{12}H_{12}O_8Ba$ cioè

```
CH3O\        /COO — Ba
CH3O—C6H<         |
CH3O/        \CH—COO
              |
              OH
```

Probabilmente il sale così preparato è veramente il sale di bario dell'ossiacido bibasico della formula sopra scritta, ma mescolato con piccole quantità del sale prima descritto.

Etere metilico dell'acido trimetossi-ftalid-carbonico. — Si prepara facendo passare una corrente di acido cloridrico gassoso attraverso ad una soluzione dell'acido nell'alcool metilico e lasciando poi in riposo per 12 ore la soluzione satura di HCl. Si fa distillare l'alcool metilico e il residuo si riprende con acqua e carbonato sodico. Rimane così indisciolta una sostanza bianca cristallina poco solubile nell'etere. Si separa per filtrazione e si purifica facendola cristallizzare dall'alcool diluito. Si ha in aghi bianchi fusibili a 118-120°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0,2972; CO_2 gr. 0,5992; H_2O gr. 0,1320

Donde %	Trovato	C 55,00	H 4,93
per $C_{13}H_{14}O_7$	Calcolato	C 55,30	H 4,96

La sostanza si scioglie facilmente nell'alcool, benzolo, acetone, cloroformio, poco nell'acqua; è insolubile nell'etere di petrolio.

Trimetossi-ftalide. — La eliminazione di CO_2 dall'acido trimetossi-ftalid-carbonico avviene facilmente riscaldandolo a temperatura superiore a quella della sua fusione: così si trasforma quantitativamente nella trimetossi-ftalide.

A tale scopo l'acido si riscalda a 180-200° in bagno di paraffina finchè non si nota più sviluppo di bollicine gassose, ciò che richiede mezz'ora o un'ora di tempo circa. Una quantità più o meno grande di ftalide si sublima in aghetti bianchi nella parte superiore fredda del recipiente dove si fa l'operazione.

Dopo raffreddamento si riprende il residuo con acqua calda, si fa bollire la soluzione con carbone animale e si filtra.

Dal liquido filtrato si deposita la ftalide in aghetti, mentre nelle acque madri rimane disciolto quel poco di acido trimetossi-ftalid-carbonico che può esser rimasto inalterato nel riscaldamento.

La ftalide ottenuta si purifica facendola cristallizzare più volte dall'acqua bollente o dall'alcool metilico. Si ha in aghetti bianchi fusibili a 134-135°.

Sostanza gr. 0,2369; CO_2 gr. 0,5093; H_2O gr. 0,1160

Donde °/₀	Trovato	C 58,63	H 5,44
per $C_{11}H_{12}O_5$	Calcolato	C 58,92	H 5,35

Questa trimetossi-ftalide si discioglie, ma non molto, nell'acqua, nell'alcool etilico e nell'alcool metilico, a caldo, e per raffreddamento si deposita ben cristallizzata in aghetti prismatici splendenti. Si scioglie facilmente nel benzolo, cloroformio, acetone, acido acetico ed etere acetico. È insolubile nell'etere di petrolio.

Nessuna delle sue soluzioni mostra il fenomeno della fluorescenza: però siccome altre ftalidi di costituzione analoga sono fluorescenti e fra queste per esempio la 3-5-dietossi-ftalide di Fritsch, volemmo assicurarci meglio se anche la nostra trimetossi-ftalide mostrasse o no fluorescenza. Facendo cadere il fuoco di una lente biconvessa sulle pareti di una provetta contenente una soluzione scolorata della ftalide in benzolo, questa si vede attraversata da un cono luminoso di vivo colore azzurro: indizio questo che la ftalide è fluorescente, ma che la sua fluorescenza è tanto debole che non si vede ad occhio nudo.

Acido trimetossi-ftalico. — L'ossidazione della ftalide ad acido ftalico fu eseguita con permanganato di potassio in soluzione alcalina.

La ftalide si discioglie a caldo in una soluzione acquosa di idrato

sodico e alla soluzione ottenuta si aggiunge poco per volta a freddo una soluzione acquosa al 3 $^{0}/_{0}$ di $KMnO_4$ in leggero eccesso sulla quantità calcolata per due atomi di ossigeno. Il permanganato reagisce abbastanza velocemente già a freddo: quando è stato aggiunto tutto, la soluzione rimane rossa. Il liquido si mette allora a riscaldare a b. m.: dopo 2 o 3 ore si aggiunge qualche goccia di alcool metilico per decomporre il $KMnO_4$ che non ha reagito e quando il liquido è divenuto completamente scolorato, si filtra per separare l'ossido di manganese e si fa svaporare a b. m. il liquido filtrato insieme alle acque di lavaggio dell'ossido di manganese rimasto sul filtro. Quando la soluzione è ridotta a piccolo volume, si filtra di nuovo e poi si acidifica con acido solforico.

Il liquido si estrae molte volte con etere il quale, fatto distillare, lascia come residuo una sostanza cristallina bianca che è acido trimetossi-ftalico quasi puro.

Da gr. 5,8 di ftalide ottenemmo così gr. 6,4 di acido trimetossi-ftalico (calcolato gr. 6,6).

Il prodotto greggio si purifica facendolo cristallizzare dall'acqua. L'acido così ottenuto fonde a 160° circa con sviluppo di bollicine gassose. Se, dopo che è cessato lo sviluppo di gas, si lascia raffreddare, il liquido fuso si solidifica e si rifonde poi a 141°, temperatura di fusione dell'anidride dell'acido trimetossi-ftalico. Se però si mette il tubetto colla sostanza in un bagno riscaldato a 160°, oppure si riscalda rapidamente, l'acido trimetossi-ftalico si fonde allora a 174°, come l'acido descritto da Windaus.

La sostanza fu seccata nel vuoto su acido solforico e analizzata:

Sostanza gr. 0,2201	; CO_2 gr. 0,4198	; H_2O gr. 0,0945	
Donde $^{0}/_{0}$	Trovato	C 52,01	H 4,76
per $C_{11}H_{12}O_7$	Calcolato	C 51,57	H 4,68

Questo acido perde facilmente acqua: anche lasciandolo stare semplicemente per qualche tempo in un essiccatore, nel vuoto, i cristalli splendenti diventano opachi, indizio di una superficiale trasformazione in anidride: per questa ragione nelle analisi abbiamo trovato sempre un leggero eccesso di C $^{0}/_{0}$.

Per neutralizzare quest'acido (adoperando come indicatore la fenolftaleina) fu impiegata una quantità di idrato sodico $^{N}/_{10}$ esattamente corrispondente a due gruppi carbossilici:

Gr. 0,3475 di sostanza consumarono gr. 0,1079 di NaOH (Calcolato gr. 0,1085).

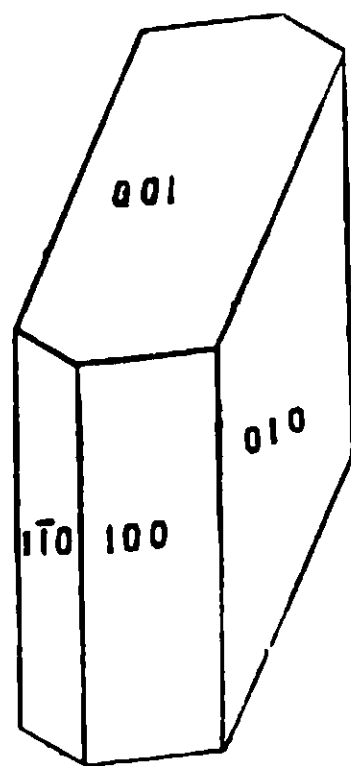
Questo acido trimetossi-ftalico è facilmente solubile nell'acqua, alcool, acetone, etere acetico, non molto solubile nel cloroformio e nell'etere (tanto che per estrarlo dalla soluzione acquosa occorre fare molte estrazioni con etere). E' insolubile nel benzolo e nell'etere di petrolio.

Lasciando evaporare lentamente in un essiccatore la sua soluzione acquosa, l'acido trimetossi-ftalico si deposita in cristalli trasparenti appiattiti. dei quali il prof. A. Rosati [1] dell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Roma ha fatto lo studio cristallografico:

— Sistema *triclino*, classe *pinacoidale:*

$$a : b : c = 0,3728 : 1 : 0,2994$$
$$\alpha = 77^{0}\ 4'$$
$$\beta = 111^{0}32'$$
$$\gamma = 134^{0}40'$$

Forme osservate:

$$\{100\},\ \{010\},\ \{001\},\ \{1\bar{1}0\},\ \{\bar{1}11\}.$$

che si riuniscono in un'unica combinazione.

I cristalli sono piccoli, trasparenti, incolori, tabulari secondo $\{010\}$.

Al goniometro, le facce, essendo incurvate e rigate, danno generalmente cattivi riflessi, e ciò spiega le notevoli differenze fra esperienza e calcolo.

La forma $\{\bar{1}11\}$ ha facce ristrettissime e si trova solo in pochi cristalli.

(1) Rosati, Rend. Accad. Lincei 21 (2) 358 (1912).

Spigoli misurati	Angoli osservati			Angoli calcolati
	N.	Limiti	Medie	
(100) . (001)	3	72° 10' — 72° 30'	72° 23'	*
(100) . (010)	5	46 37 — 46 58	46 48	*
(100) . (1$\bar{1}$0)	5	51 5 — 51 22	51 16	*
(010) . (001)	7	86 55 — 87 15	87 2	*
($\bar{1}$11) . ($\bar{1}$10)	3	64 1 — 64 8	64 4	*
(010) . ($\bar{1}$10)	5	82 10 — 82 46	82 30	81° 56'
(1$\bar{1}$0) . (001)	1	—	68 15	69 10
($\bar{1}$11) . (001)	1	—	47 27	46 46
($\bar{1}$11) . (010)	1	—	81 30	80 50

Sulla faccia (010), che a luce convergente produce una figura di interferenza biassica alquanto distinta, a luce bianca parallela una direzione di estinzione fa circa 30° con l'asse z nell'angolo β ottuso.

Questo acido trimetossi-ftalico si scioglie facilmente negli idrati e nei carbonati alcalini.

Aggiungendo nitrato d'argento alla soluzione neutra del suo sale di ammonio (preparata svaporando la sua soluzione in un eccesso di idrato ammonico) si ha il *sale di argento* come precipitato bianco, solubile in ammoniaca e in acido nitrico.

La soluzione neutra del sale di ammonio non precipita per aggiunta di acetato di rame : invece con acetato di piombo dà un precipitato bianco del *sale di piombo* insolubile.

Aggiungendo cloruro ferrico alla soluzione acquosa dell'acido trimetossi-ftalico, si ha un precipitato giallo-aranciato, come si ha da molti altri acidi metossi-ftalici.

Anidride dell'acido trimetossi-ftalico. — L'acido trimetossi-ftalico si trasforma facilmente nella corrispondente anidride : basta riscaldarlo a pochi gradi sopra la sua temperatura di fusione : però l'anidride che si ottiene in questo modo non è molto pura. Perciò preferimmo trasformare l'acido in anidride mettendo a profitto l'azione disidratante del cloruro di acetile.

L'acido trimetossi-ftalico si discioglie a caldo in un eccesso di cloruro di acetile, che si scaccia poi per riscaldamento a b. m. Il residuo si lascia stare infine nel vuoto in un essiccatore contenente ossido di calcio.

L'anidride greggia così ottenuta è bianca e si discioglie completamente nel benzolo, indizio che non contiene più acido trimetossi-ftalico. Si purifica facendola cristallizzare dall'etere anidro.

Si ha così in aghetti bianchi fusibili a 140° circa. Se però si mette il tubetto con la sostanza in un bagno riscaldato a 130°, oppure per rapido riscaldamento, si fonde nettamente a 143°, come l'anidride di Windaus.

La sostanza pura fu seccata a 100° e analizzata

Sostanza gr. 0,1741 ; CO_2 gr. 0,3535 ; H_2O gr. 0,0684.

Donde $^0/_0$	Trovato	C 55,46 ;	H 4,20
per $C_{11}H_{10}O_6$	Calcolato	C 55,37 ;	H 4,36

Si sublima facilmente quando sia riscaldata a 220° circa, a pressione ridotta.

È facilmente solubile nel benzolo, cloroformio, acetone, non molto solubile nell'etere, insolubile nell'etere di petrolio.

Nell'acqua fredda non si scioglie: a caldo si scioglie trasformandosi nell'acido trimetossi-ftalico.

Riscaldando una piccola quantità di anidride trimetossi-ftalica con resorcina e $ZnCl_2$ fuso, si ha una massa fusa rossastra che nell'acqua contenente un po' di idrato sodico, si scioglie con colore giallo e con intensa fluorescenza verde, dovuta alla formazione di una fluoresceina.

Immide dell'acido trimetossi-ftalico. — Per preparare questa sostanza si fa disciogliere prima l'acido fusibile a 174° in una soluzione acquosa di ammoniaca e si fa svaporare a b. m. la soluzione del sale di ammonio formatosi. Il residuo secco rimasto nella capsula di porcellana si riscalda infine con una piccola fiamma (ponendo sopra la capsula un imbuto di vetro) finchè, dopo lo svolgimento di ammoniaca, dalla sostanza fusa cominciano a svilupparsi fumi bianchi (immide che sublima).

Si riprende il prodotto della reazione con acqua calda e si fa cristallizzare dall'alcool la parte rimasta insolubile.

Dalla soluzione alcoolica, dopo ebollizione con carbone animale

si deposita per raffreddamento l' immide in mammelloni di aghetti bianchi.

Si fa poi cristallizzare di nuovo la sostanza dall'alcool per aggiunta di acqua fino a intorbidamento: si ha così l'immide pura in aghetti bianchi fusibili a 180°.

Sostanza gr. 0,2325: N cc. 12,3 (19° e 763 mm)

per $C_{11}H_{11}O_5N$ Calcolato N 5,90; Trovato N 6,07.

Si sublima facilmente per riscaldamento a 220° circa, a pressione ridotta.

Si scioglie a caldo nell'alcool, cloroformio, benzolo, acetone; è insolubile nell'etere di petrolio.

È degno di nota il fatto che la sua soluzione alcoolica presenta una bella fluorescenza verde.

Acido trimetossi-ftalanilico. — L'anidride dell'acido trimetossi-ftalico si discioglie in poco benzolo insieme con anilina in leggero eccesso sulla quantità calcolata.

Riscaldando a b. m. la soluzione limpida, dopo poco cominciano a depositarsi cristallini bianchi la cui quantità dopo mezz'ora circa non aumenta più. Si filtra e il prodotto greggio così ottenuto si purifica sciogliendolo prima in carbonato sodico e precipitandolo dalla soluzione con acido cloridrico e infine facendolo cristallizzare più volte dall'alcool diluito. Aghetti bianchi fusibili a 187°-188°.

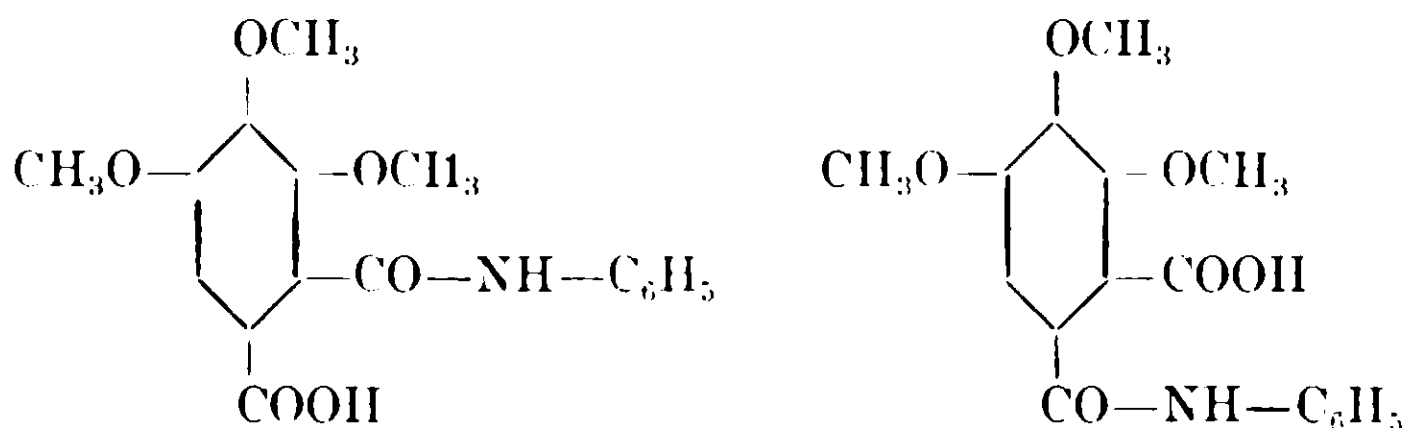
Sostanza gr. 0,1886: N cc. 7,1 (18° e 761 mm.)

per $C_{17}H_{17}O_6N$ Calcolato N 4,23; Trovato N 4,27.

La sostanza si scioglie facilmente nell'alcool e nell'etere acetico a caldo.

È insolubile nell'acqua, nel benzolo e nell'etere di petrolio.

Per questo acido trimetossi-ftalanilico si potrebbero prendere in considerazione le due formule

```
          OCH3                                  OCH3
           |                                     |
CH3O—  /\  —OCH3                   CH3O—  /\  —OCH3
      |  |                               |  |
      |  |—CO—NH—C6H5                    |  |—COOH
       \/                                 \/
        |                                  |
       COOH                             CO—NH—C6H5
```

ma la prima è da ritenersi quella giusta in seguito alle ricerche che

Hoogewerff e van Dorp [1] eseguirono per dimostrare la costituzione degli acidi ftalammici ottenuti dall'acido emipinico.

Anilide dell'acido trimetossi-ftalico. — Si prepara riscaldando per mezz'ora a ricadere con una piccola fiamma l'anidride dell'acido trimetossi-ftalico con un eccesso di anilina.

Dopo raffreddamento si aggiunge acido cloridrico diluito: si deposita così l'anilide (sotto forma di granuli di color grigio) insolubile nell'acqua. Dopo averla separata per filtrazione è lavata bene, si fa cristallizzare più volte dall'alcool. Aghetti bianchi lanosi.

Fonde a 145°-146°, come l'anilide descritta da Windaus.

Sostanza gr. 0,2043: N cc. 8,4 (20° e 764 mm.)

per $C_{17}H_{15}O_5N$ Calcolato N 4,47; Trovato N 4,69.

Si sublima completamente senza decomporsi quando sia riscaldata a 220° circa, a pressione ridotta.

È facilmente solubile nell'alcool, etere acetico, benzolo e cloroformio; è insolubile nell'etere di petrolio.

È interessante far notare che nessuna delle sue soluzioni mostra il fenomeno della fluorescenza, al contrario dell' immide la quale, come abbiamo detto prima, presenta in soluzione alcoolica una bella fluorescenza verde.

Questa mancanza di fluorescenza (che è da attribuirsi all'influenza del gruppo fenilico che ha sostituito l'atomo di H del gruppo NH dell'immide) è da mettersi in relazione con un fatto analogo che fu fatto rimarcare per la prima volta da uno di noi [2] colla naftalimmide e la naftal-anilide.

***

È degno di nota il fatto che tutti i composti da noi preparati e descritti in questa Nota si sciolgono in H_2SO_4 conc. dando a freddo soluzioni incolore o debolmente colorate, le quali a caldo assumono colorazioni diverse.

Aggiungendo traccie di HNO_3 alle soluzioni solforiche fredde si hanno pure colorazioni le quali cambiano per aggiunta di un eccesso di HNO_3 e infine diventano gialle chiare o spariscono.

Nella tabella seguente sono indicate le colorazioni che in queste condizioni assumono i composti descritti nella Nota presente e alcuni altri composti affini con i quali per confronto abbiamo eseguite le reazioni.

(1) Hoogewerff e van Dorp, R., 14, 256 (1895).
(2) Bargellini, Gazz. Chim. Ital., 34 (2) 454 (1904) — C. B. 1905 (1) 615.

	H_2SO_4 a freddo	H_2SO_4 a caldo	HNO_3 traccie	HNO_3 in eccesso
Ac. asaronico	scolorato	rosso bruno poi verde	aranciato	giallo, scolorato
Trimetil-pirogallolo	giallo	rosso bruno	rosso	» »
Ac. 2-3-4- triossi-benzoico	scolorato	» »	violaceo	rosso, giallo, scolorato
Ac. 3-4-5- triossi-benzoico (ac. gallico)	»	» »	rosso bruno	giallo
Ac. trimetil-gallico	»	prima giallo, poi rosso	» »	giallo, scolorato
Suo etere metilico	»	violaceo e infine rosso bruno	» »	» »
Triclor-metil- ftalide	»	roseo, violaceo, bleu	violaceo	rosso, giallo, scolorato
Ac. ftalid- carbonico	verde chiaro	verde azzur. verde scuro, bleu	»	» » »
Suo etere metilico	scolorato	giallo, verde scuro, bleu	»	» » »
Trimetossi-ftalide	»	verde azzurro, indaco, bleu	»	» » »
Ac. trimetossi-ftalico	»	rosso bruno	»	» » »
Anidride	giallo	» »	»	» » »
Immide	»	scolorato, poi rosso bruno	rosso	giallo, scolorato
Ac. ftalanilico	»	» » » »	»	» »
Anilide	»	» » » »	»	» »

Anche la Colchicina, come è noto, si scioglie in H_2SO_4 conc. con colorazione gialla la quale a caldo diventa rossa. Inoltre aggiungendo traccie di HNO_3 alla soluzione solforica fredda, la colorazione passa dal giallo bruno al verde, al bleu, al violetto e infine al rosso vinoso e al giallo, si ha cioè una serie di trasformazioni di colori analoga a quella che subiscono i composti da noi descritti.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Calconi e idrocalconi.

Nota II di G. BARGELLINI e MINA FINKELSTEIN.

Con una serie di esperienze pubblicate in una Nota precedente (1) fu mostrato come i calconi si possono facilmente ridurre a idrocalconi, facendo passare idrogeno attraverso alle loro soluzioni eteree in presenza di nero di platino.

Siccome in queste condizioni, i doppi legami fra carbonio e carbonio vengono idrogenati più facilmente dei doppi legami fra carbonio e ossigeno, il gruppo

$$-CO-CH=CH-$$

contenuto nei calconi viene trasformato in

$$-CO-CH_2-CH_2-$$

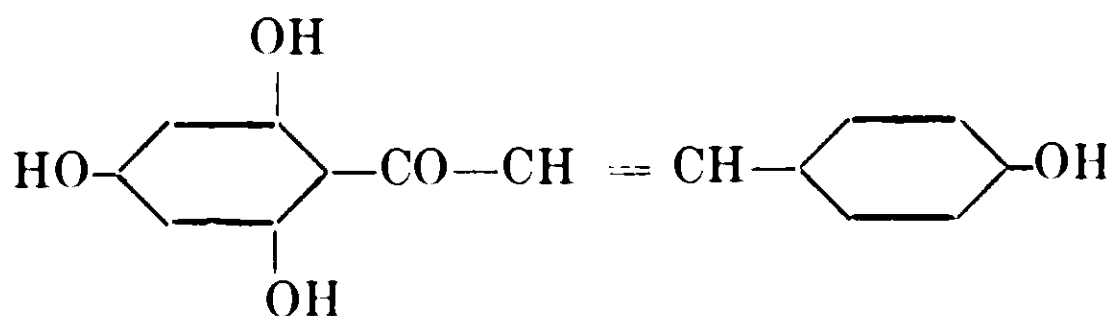
senza che si formino prodotti di natura diversa e senza che venga affatto ridotto il gruppo chetonico, ciò che avviene invece quando si adoprano altri mezzi riducenti.

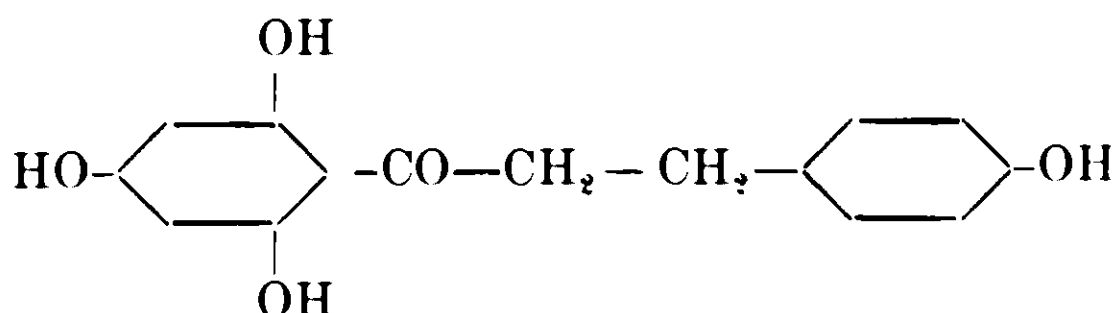
Siccome i calconi, com'è noto, si possono preparare facilmente per condensazione delle aldeidi aromatiche coi derivati dell'acetofenone, l'importanza di questa ricerca sta sopratutto nell'aver trovato un mezzo comodo, rapido e di ottimo rendimento per trasformarli in idrocalconi, composti che con altri metodi si potevano ottenere soltanto con difficoltà.

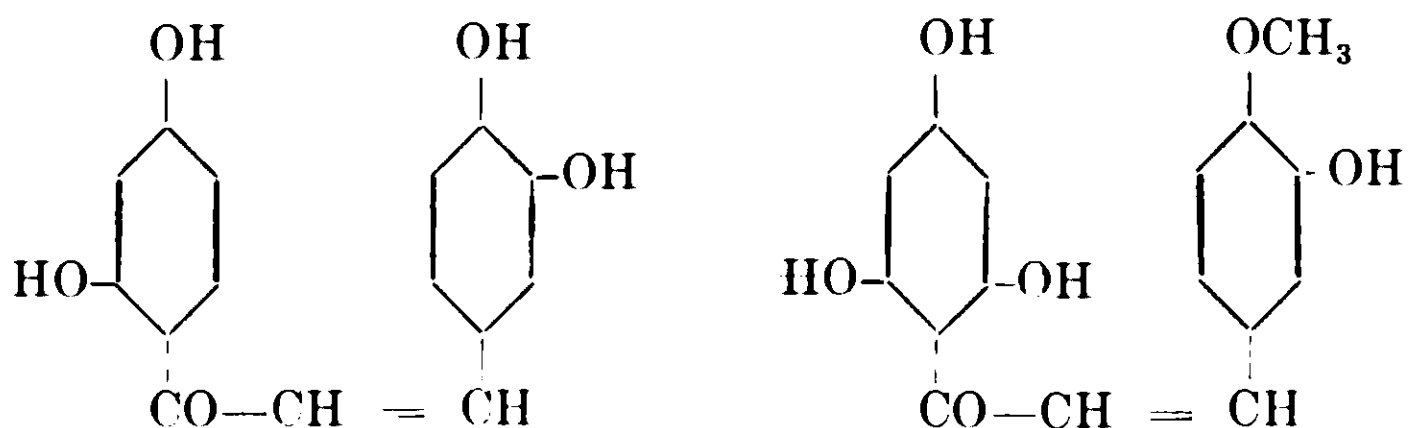
Così sarà possibile di qui in avanti poter conoscere meglio questa classe di sostanze, un rappresentante della quale (la floretina) è

(1) Bargellini e Bini, Gazz. Chim Ital., 41 (2) 435 (1911).

assai diffuso in natura. Anzi siccome la naringenina è probabilmente un tetraossi-calcone

$$\text{HO}-C_6H_2(OH)_2-CO-CH=CH-C_6H_4-OH$$

corrispondente alla floretina (tetraossi-idrocalcone)

$$\text{HO}-C_6H_2(OH)_2-CO-CH_2-CH_2-C_6H_4-OH$$

crediamo di non fantasticare troppo se riteniamo che si potranno forse ritrovare nel regno vegetale anche idrocalconi corrispondenti alla buteina e alla esperitina

$$(HO)(OH)C_6H_3-CO-CH=CH-C_6H_3(OH)(OH) \qquad (HO)(OH)_2C_6H_2-CO-CH=CH-C_6H_3(OH)(OCH_3)$$

calconi che, come è noto, si ritrovano in natura.

Perciò abbiamo creduto interessante estendere le nostre esperienze ad altri calconi ed esaminare gli idrocalconi che da essi si formano nella riduzione con idrogeno in presenza di nero di platino o di palladio.

Abbiamo stimato inutile, anzi dannoso al nostro scopo (noi volevamo ridurre non il gruppo CO, ma soltanto il doppio legame) usare l'idrogeno sotto pressione.

Perciò abbiamo sempre disciolto la sostanza da ridurre nell'etere o nell'alcool ed abbiamo aggiunto alla soluzione il nero di platino, preparato col metodo di Loew [1] oppure il nero di palladio (ottenuto riducendo una soluzione di cloruro di palladio con acido formico e alcali). Infine scaldando la soluzione a b. m. in un recipiente prov-

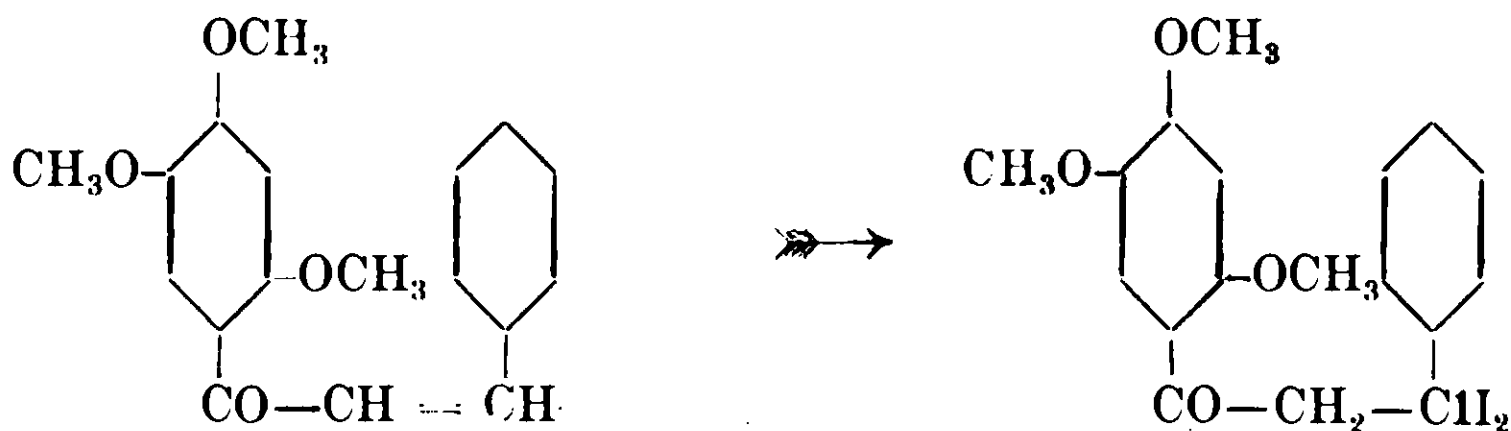
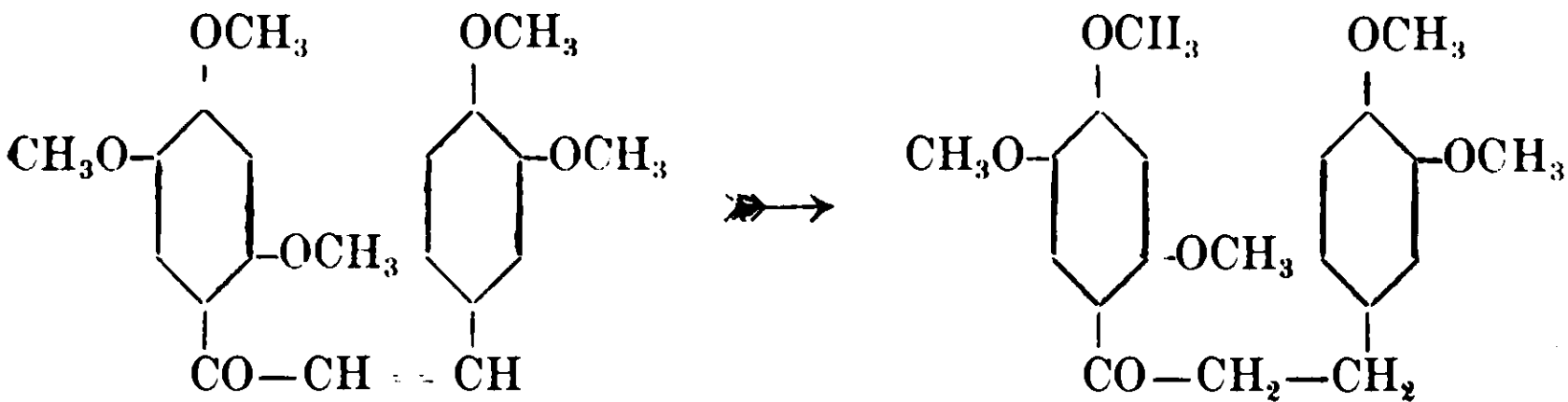
[1] Loew, B. 23, 289 (1890).

visto di refrigerante a ricadere, e agitando continuamente per far rimanere in sospensione il nero di platino o di palladio, vi si faceva passare attraverso una corrente di idrogeno, svolto in un Kipp da Zinco e H_2SO_4, purificato attraverso boccie di lavaggio contenenti $KMnO_4$ in soluzione acida e in soluzione alcalina e infine seccato su H_2SO_4.

Dopo un tempo variabile secondo la quantità e secondo l'attività del catalizzatore impiegato, la soluzione perdeva poco a poco il color giallo caratteristico del calcone e diveniva scolorata.

Il nero di palladio è in generale più attivo del nero di platino: in alcuni casi dopo 10 o 20 minuti, la riduzione di 2-3 gr. di calcone con 1 gr. di nero di palladio era completa.

Generalmente però occorreva far passare l'idrogeno per qualche ora per scolorare completamente la soluzione del calcone. Allora si separava per filtrazione il nero di platino o di palladio e dopo aver fatto distillare il solvente si aveva il prodotto della reazione.

In questo modo abbiamo ridotto il *2'-4'-5' trimetossi-calcone*

OCH_3; CH_3O-; -OCH_3; CO—CH = CH $\rightarrow$ OCH_3; CH_3O-; -OCH_3; $CO—CH_2—CH_2$

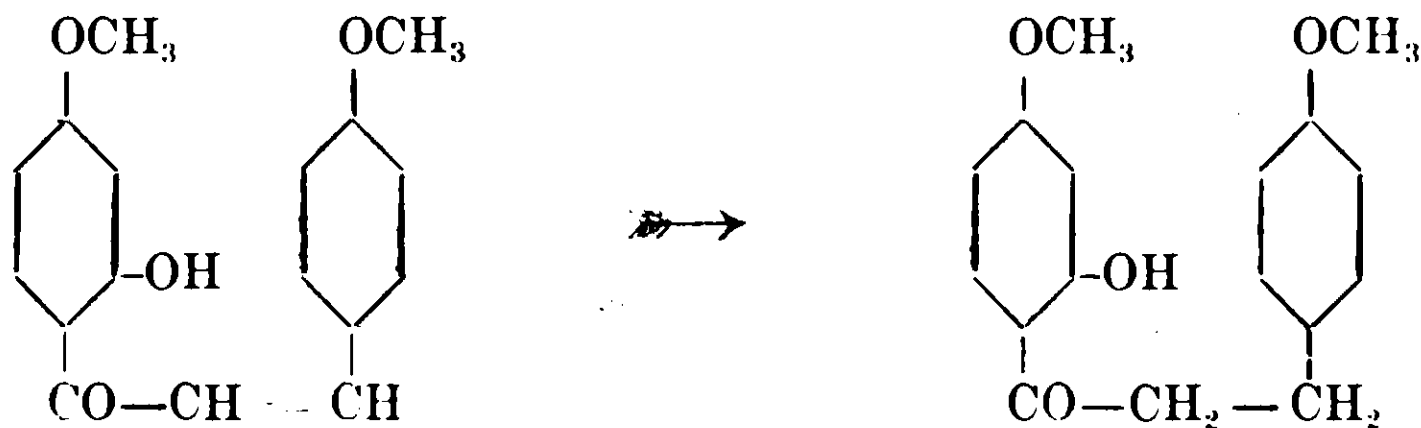
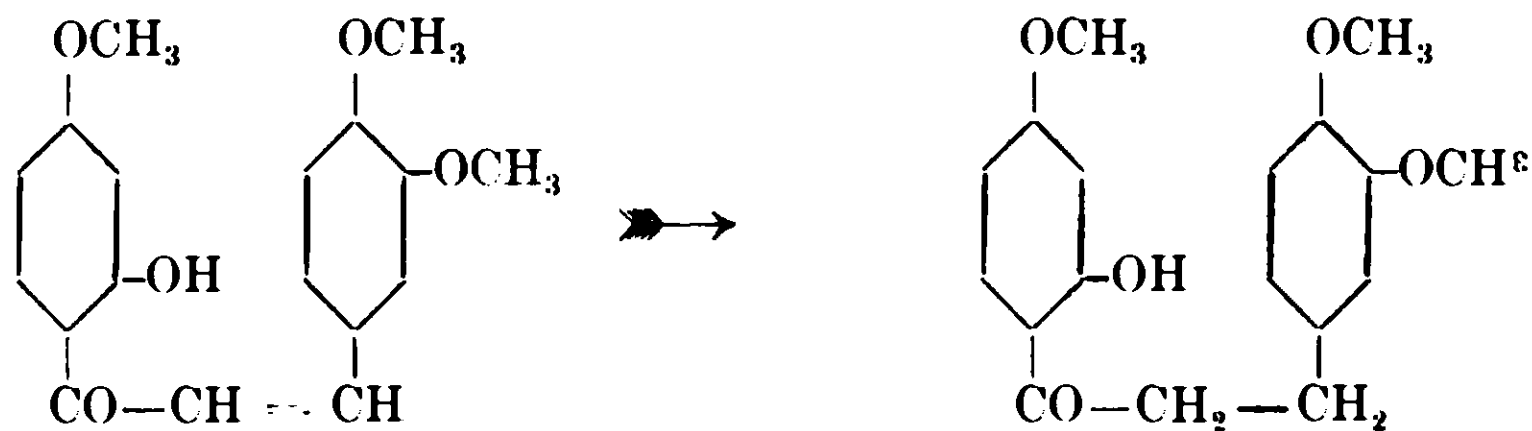
il *3-4-2'-4'-5' pentametossi-calcone*

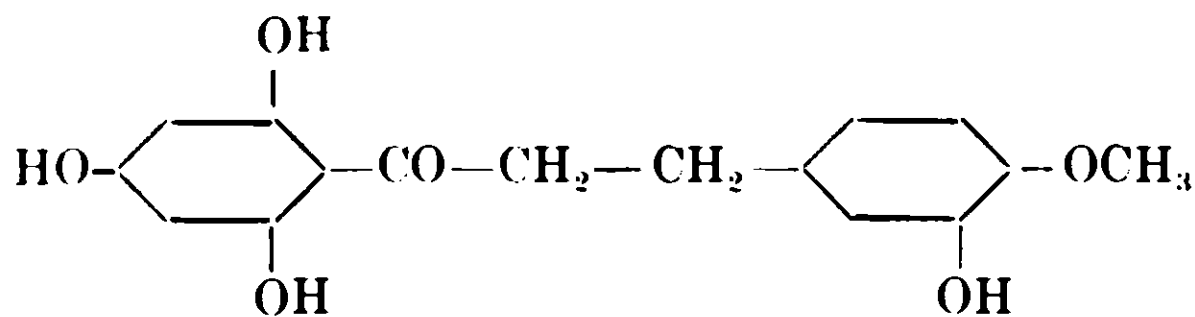
OCH_3; OCH_3; CH_3O-; -OCH_3; -OCH_3; CO—CH = CH $\rightarrow$ OCH_3; OCH_3; CH_3O-; -OCH_3; -OCH_3; $CO—CH_2—CH_2$

il *2'- ossi- 4-4' dimetossi-calcone*

OCH_3; OCH_3; -OH; CO—CH = CH $\rightarrow$ OCH_3; OCH_3; -OH; $CO—CH_2—CH_2$

e il *2'- ossi - 3-4-4' - trimetossi-calcone (trimetil-buteina)*

$$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH})\text{-CO-CH=CH-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH})\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$$

Abbiamo fatto ancora esperienze per ridurre con questo mezzo la esperitina per avere da essa l'idrocalcone corrispondente

$$\text{HO-C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{-OCH}_3$$

ma l'abbiamo sempre riottenuta inalterata, forse per l'influenza ritardatrice che in queste riduzioni esercitano gli ossidrili fenici liberi nei composti che si sottopongono alla riduzione con idrogeno in presenza di nero di platino o di palladio: infatti facendo altre esperienze con altri calconi, abbiamo notato che quando il calcone contiene più di un ossidrile fenico libero, la riduzione avviene con difficoltà.

Proveremo di nuovo a ridurre con idrogeno in presenza di nero di palladio gli eteri metilici o i derivati acetilici della esperitina oppure la esperitina stessa sciolta in altri solventi.

A quest'ultima idea siamo spinti dal fatto che i solventi che si adoperano esercitano una certa influenza nelle riduzioni. In alcune esperienze che noi abbiamo fatte per ridurre i calconi sciolti in benzolo o in acetone, la riduzione non avveniva. Tale fatto che è da attribuirsi alla influenza di questi solventi che rendono inattivo il catalizzatore, è da mettersi in relazione col fatto osservato anche da Paal (1) che il benzolo e l'acetone agiscono come anticatalitici sul nichel palladiato.

Invece da recenti esperienze di Willstätter e Hatt (2) si deve dedurre che l'acido acetico usato come solvente favorisce molto le riduzioni con idrogeno in presenza di nero di platino.

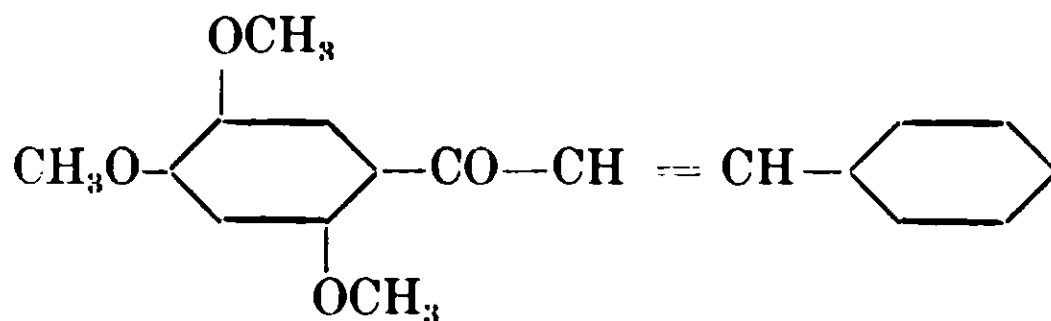
(1) Paal, B., 44, 1013 (1911).
(2) Willstätter e Hatt, B., 45, 1471 (1912).

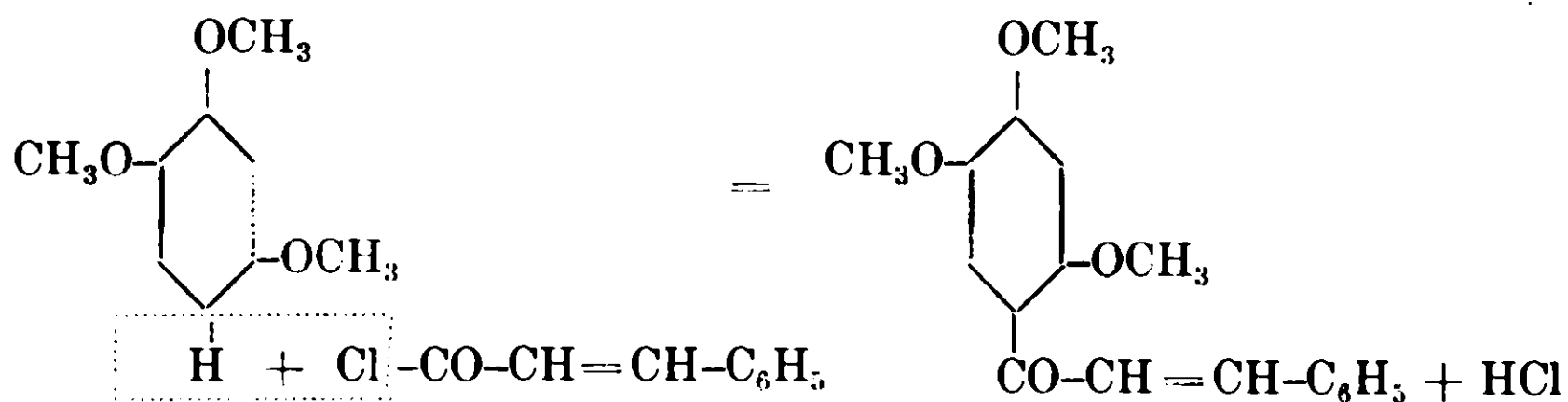
Willstätter e Hatt notarono p. es. che la riduzione della naftalina purissima avviene in soluzione acetica con una velocità tre volte maggiore che in soluzione eterea.

Perciò crediamo che, ripetendo in soluzione acetica l'esperienza di riduzione della esperitina con H e nero di palladio, avremo la probabilità di trasformarla nell'idrocalcone corrispondente.

PARTE SPERIMENTALE.

I. — *2'-4'-5'-trimetossi-calcone.*

$$CH_3O-C_6H_2(OCH_3)_2-CO-CH=CH-C_6H_5$$

Questo calcone era stato preparato da Bargellini e Avrutin ([1]) e da Reigrodski e Tambor ([2]) per condensazione dell'aldeide benzoica col 2-4-5-trimetossi-acetofenone. Noi l'abbiamo preparato di nuovo facendo reagire in presenza di cloruro di alluminio sublimato, l'ossiidrochinon-trimetiletere col cloruro dell'ac. cinnamico, cioè col metodo di preparazione dei calconi che per la prima volta era stato messo in pratica da Stockhausen e Gattermann ([3]). In tali condizioni avviene la reazione seguente:

$$C_6H_2(OCH_3)_3-H + Cl-CO-CH=CH-C_6H_5 = C_6H_2(OCH_3)_3-CO-CH=CH-C_6H_5 + HCl$$

Ad una soluzione di ossiidrochinon-trimetiletere (10 gr.) in 50 cc. di CS_2 si aggiungono 10 gr. di cloruro di alluminio sublimato e poi poco a poco 10 gr. di cloruro dell'acido cinnamico sciolto in 50 cc. di CS_2.

A freddo la reazione avviene in maniera appena sensibile: soltanto il cloruro di alluminio e il solfuro di carbonio si colorano un

([1]) Bargellini e Avrutin, Gazz. Chim. Ital., 40 (2) 346 (1910).
([2]) Reigrodski e Tambor, B., 43, 1967 (1910).
([3]) Stockhausen e Gattermann. B., 25, 3536 (1892).

poco in rosso. Dopo aver lasciato stare a freddo la mescolanza per circa due giorni, si riscalda a b. m. Si ha allora sviluppo di HCl e il liquido prende un colore rosso scuro. Dopo due ore di riscaldamento si fa distillare il CS_2 e il residuo si decompone con ghiaccio e HCl diluito.

Rimane insolubile una sostanza oleosa che dopo qualche tempo diviene solida. Si filtra e si fa digerire per breve tempo con una soluzione di NaOH per portar via quel po' di acido cinnamico che si è formato per decomposizione del cloruro che non ha preso parte alla reazione.

La parte insolubile nell'idrato sodico si fa cristallizzare più volte dall'alcool. Si ha così il *2'-4'-5'-trimetossi-calcone* puro, cristallizzato in aghetti gialli fusibili a 116°-118°.

Alla stessa temperatura si fonde una mescolanza di questo calcone con quello preparato da aldeide benzoica e 2-4--5-trimetossi-acetofenone.

La rendita in verità non è molto buona, perchè si formano nella reazione anche altri prodotti fra i quali una sostanza appiccicosa verde che molto difficilmente si toglie di mezzo.

Se, nell'eseguire la reazione, si riscalda la mescolanza per 10-12 ore a b. m. (invece che per due ore sole) si forma soltanto pochissimo 2'-4'-5'-trimetossi-calcone. Il prodotto principale della reazione è allora invece una sostanza che, fatta cristallizzare dall'alcool per aggiunta di acqua fino a intorbidamento, si ottiene sotto forma di aghetti bianchi fusibili a 127°-128°. Questa sostanza è molto solubile nel cloroformio e nel benzolo. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla chiara, mentre il trimetossi-calcone, com'è noto, si scioglie con intensa colorazione rossa aranciata. Inoltre in soluzione cloroformica, non addiziona affatto bromo, al contrario del calcone che reagisce col bromo rapidamente.

Questa sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

Sostanza gr. 0,2294 ; CO_2 gr. 0,5842 ; H_2O gr. 0,1319.

Donde %₀ Trovato C 69,46 H 6,43.

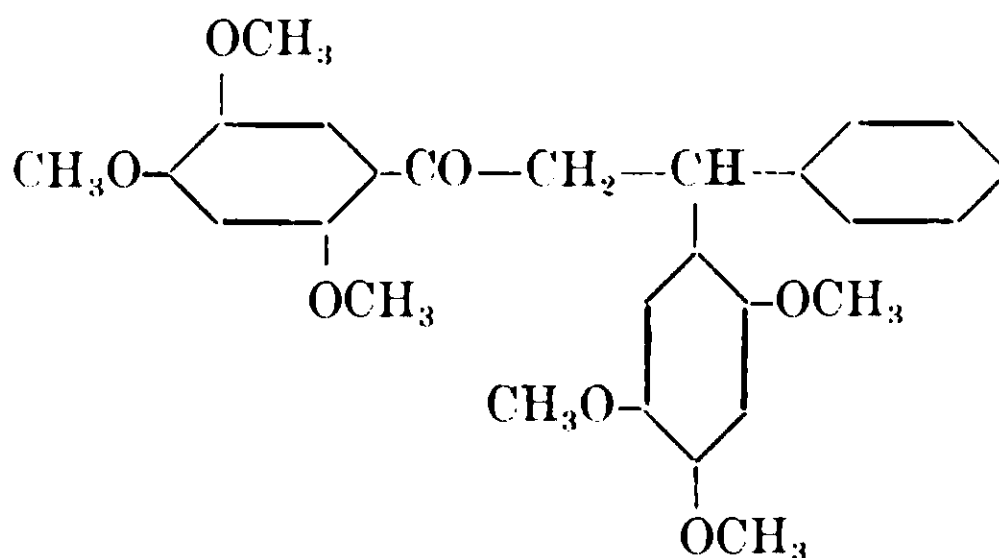
Per la formula $C_{18}H_{18}O_4$ del trimetossi-calcone si calcola per cento

C 72,56 H 6,03

I risultati dell'analisi sono invece concordanti con la formula $C_{27}H_{30}O_7$ per cui si calcola per cento

C 69,53 H 6,43

Si tratta qui probabilmente del composto

$$
\begin{array}{c}
\text{OCH}_3 \\
| \\
\text{CH}_3\text{O}-\langle\quad\rangle-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\langle\quad\rangle \\
| \qquad\qquad\qquad | \\
\text{OCH}_3 \qquad \langle\quad\rangle-\text{OCH}_3 \\
\text{CH}_3\text{O}- \\
| \\
\text{OCH}_3
\end{array}
$$

che si è formato (per l'azione condensante del cloruro di alluminio) per addizione dell'ossiidrochinon-trimetiletere eccedente sul trimetossi-calcone formatosi nella prima fase della reazione.

Per dimostrare che la reazione avviene veramente in questo senso, abbiamo cominciato a fare esperienze per condensare in presenza di cloruro di alluminio altri eteri di fenoli polivalenti (p. es. veratrolo) con altri calconi, ma i risultati di questa ricerca saranno resi noti quando sarà completa.

2'-4'-5'-trimetossi-idrocalcone. — La riduzione del trimetossi-calcone fu eseguita in soluzione alcoolica a caldo, in presenza di nero di palladio. Se si separa per filtrazione il palladio dalla soluzione alcoolica scolorata mentre è ancora calda, si deposita per raffreddamento il prodotto di riduzione in bellissimi aghi splendenti bianchi. Un'altra quantità di prodotto si ottiene per concentrazione della soluzione alcoolica filtrata.

La sostanza si purifica facendola cristallizzare di nuovo dall'alcool. Fonde a 105-107°.

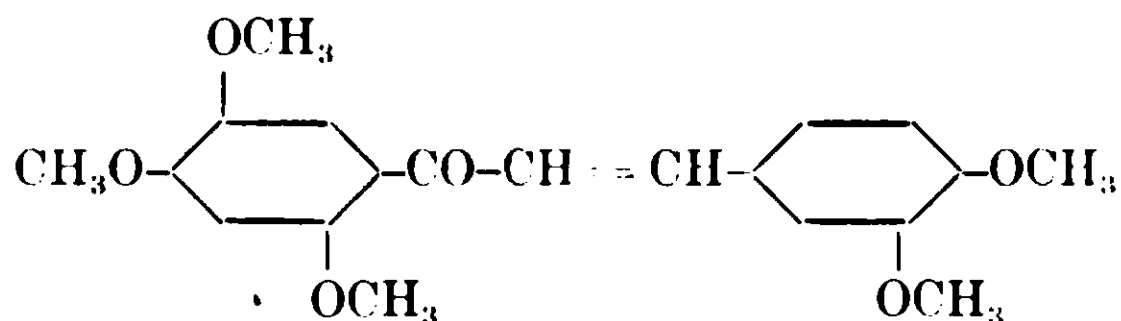
Sostanza gr. 0,2299 ; CO_2 gr. 0,6042 ; H_2O gr. 0,1383.

Donde $^0/_0$	Trovato	C 71,68	H 6,68
per $C_{18}H_{20}O_4$	Calcolato	C 71,99	H 6,66

Questo trimetossi-idrocalcone si scioglie facilmente nel cloroformio, etere acetico, benzolo, acetone, etere; è insolubile nell'etere di petrolio.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla chiara.

II — *3-4-2'-4'-5'-pentametossi-calcone*

```
          OCH3
           |
CH3O-<         >-CO-CH = CH-<         >-OCH3
           |                      |
          OCH3                   OCH3
```

Fu preparato nella maniera indicata da Bargellini e Avrutin ([1]) condensando l'aldeide veratrica in soluzione alcoolica col 2-4-5-tri-metossi-acetofenone in presenza di soluzione acquosa di KOH.

Cristallizza dall'alcool diluito bollente in scagliette gialle fusi-bili a 158° ([2]).

3-4-2'-4'-5'-pentametossi-idrocalcone. — Il pentametossi-calcone fu ridotto in soluzione eterea o alcoolica con H in presenza di nero di platino. Dopo che la soluzione è completamente scolorata, si separa per filtrazione il nero di platino e si fa distillare il solvente: rimane come residuo un olio di color giallo chiaro che dopo poco tempo si solidifica. Si purifica facendolo cristallizzare prima dal benzolo per aggiunta di etere di petrolio e poi dall'alcool diluito. Aghetti bianchi fusibili a 115-117°.

Sostanza gr. 0,2044 ; CO_2 gr. 0,4980 ; H_2O gr. 0,1248.

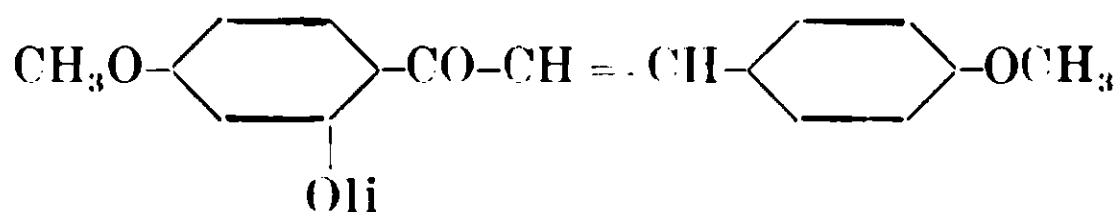
Donde °/₀	Trovato	C 66,44	H 6,78
per $C_{20}H_{24}O_6$	Calcolato	C 66,66	H 6,66

Questo pentametossi-idrocalcone si scioglie molto facilmente in alcool, cloroformio, benzolo, acetone: è insolubile in acqua e in etere di petrolio.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla chiara.

III — *2'-ossi-4-4'-dimetossi-calcone.*

Anisal-peonolo

```
CH3O-<         >-CO-CH = CH-<         >-OCH3
           |
           OH
```

Fu preparato col metodo indicato da v. Kostanecki e Osius ([3]) aggiungendo 20 gr. di soluzione di NaOH al 50 °/₀ ad una soluzione

([1]) Bargellini e Avrutin, Gazz. chim. ital., 40 (2) 346 (1910).
([2]) Bargellini e Aureli, Gazz. chim. ital., 41 (2) 600 (1911).
([3]) v. Kostanecki e Osius, B. 32. 322 (1899).

di 9 gr. di aldeide anisica e 11 gr. di peonolo (etere 4 metilico del 2-4-diossi-acetofenone) in 100 cc. di alcool. Il liquido diviene subito di colore rosso aranciato e dopo breve tempo si rapprende in una melma cristallina gialla. Dopo qualche ora si aggiunge acido cloridrico diluito e si filtra. Si purifica infine cristallizzandolo dall'alcool metilico. Fonde a 113-114°.

2'-ossi-4-4'-dimetossi-idrocalcone. — La riduzione dell'anisal-peonolo fu eseguita in soluzione alcoolica o eterea in presenza di nero di platino. Facendo distillare il solvente, dopo che il liquido è divenuto scolorato, rimane un residuo oleoso che poco dopo diviene solido.

Facendolo cristallizzare più volte dall'alcool per aggiunta di acqua fino a intorbidamento, si ha in aghetti bianchi fusibili a 58-60°.

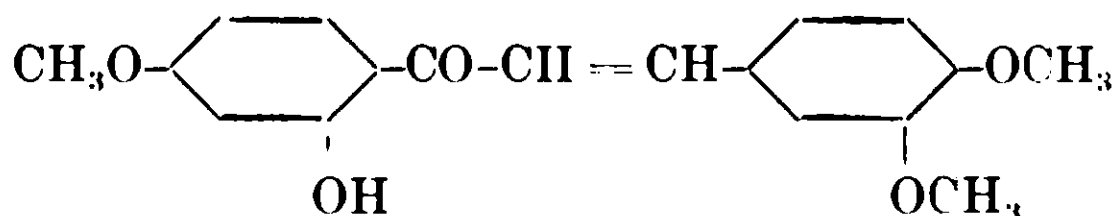
Sostanza gr. 0,2110 ; CO_2 gr. 0,5526 ; H_2O gr. 0,1252.

Donde %	Trovato	C 71,42	H 6,59.
per $C_{17}H_{18}O_4$	Calcolato	C 71,35	H 6,35.

Si scioglie facilmente nell'alcool, acetone, cloroformio e benzolo : è insolubile in acqua e in etere di petrolio.

IV — *2'-ossi-3-4-4'-trimetossi-calcone.*

Trimetil-buteina

$$CH_3O-C_6H_3(OH)-CO-CH=CH-C_6H_3(OCH_3)-OCH_3$$

Perkin e Hummel (1) prepararono questa sostanza condensando con potassa alcoolica quantità equimolecolari di aldeide veratrica e di peonolo, e constatarono che è identica al composto che si ottiene metilando con CH_3I e KOH la *buteina*, sostanza colorante estratta dalla *Butea frondosa.*

Noi preparammo questa trimetil-buteina nella stessa maniera : il prodotto insolubile giallo che si deposita dopo un giorno viene sciolto nell'acqua : aggiungendo HCl alla soluzione acquosa, si precipita una sostanza gialla che, dopo cristallizzazione dall'alcool caldo, si fonde a 156-158°. Aghetti gialli che si sciolgono in H_2SO_4 conc. con colorazione rossa aranciata.

(1) Perkin e Hummel, Soc. 85, 1468 (1904).

Potemmo preparare questa medesima sostanza, sebbene con rendita minore, usando come condensante, invece della potassa alcoolica, il cloridrato di piperidina

Due gr. di aldeide veratrica e 2 gr. di peonolo si disciolgono in 10 cc. di alcool e alla soluzione si aggiunge $^{1}/_{2}$ c. c. di piperidina e $^{1}/_{2}$ cc. di HCl conc. Si lascia svaporare l'alcool riscaldando a b. m.: dopo circa 10 ore il prodotto è quasi tutto diventato solido. Dopo cristallizzazione dall'alcool caldo, si ha sotto forma di aghetti gialli fusibili a 155°. Rendita gr. 1 $^{1}/_{2}$.

2'-ossi-3-4-4'-trimetossi-idrocalcone. — Siccome la trimetil-buteina è pochissimo solubile nell'etere, è meglio ridurla in soluzione alcoolica calda. Quando la soluzione è divenuta scolorata, si separa per filtrazione il nero di platino e si fa distillare l'alcool. Rimane come residuo un olio debolmente colorato in giallo che dopo poco tempo si solidifica.

Per purificarlo si scioglie nell'alcool e alla soluzione alcoolica fredda si aggiunge acqua fino a leggero intorbidamento: poco a poco si deposita la sostanza cristallizzata in aghetti bianchi fusibili a 78-79°.

Sostanza gr. 0,2572 ; CO_2 gr. 0,6450 ; H_2O gr 0,1503.

Donde °/₀	Trovato	C 68,39	H 6,49.
per $C_{18}H_{20}O_5$	Calcolato	C 68,35	H 6,32.

Questa sostanza, che è un isomero dell'etere trimetilico della fioretina, si scioglie facilmente nell'alcool, etere, acetone, cloroformio e benzolo; è insolubile nell'acqua e nell'etere di petrolio.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla chiara.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Calconi e idrocalconi.

Nota III di G. BARGELLINI e E. MARTEGIANI.

(Giunta l'8 agosto 1912).

Ricerche precedenti ([1]) hanno dimostrato che riducendo con idrogeno in presenza di nero di platino o di palladio i calconi del tipo

$$R - CO - CH = CH - R$$

viene idrogenato soltanto il doppio legame del gruppo cromoforo e si hanno gli idrocalconi scolorati del tipo

$$R - CO - CH_2 - CH_2 - R$$

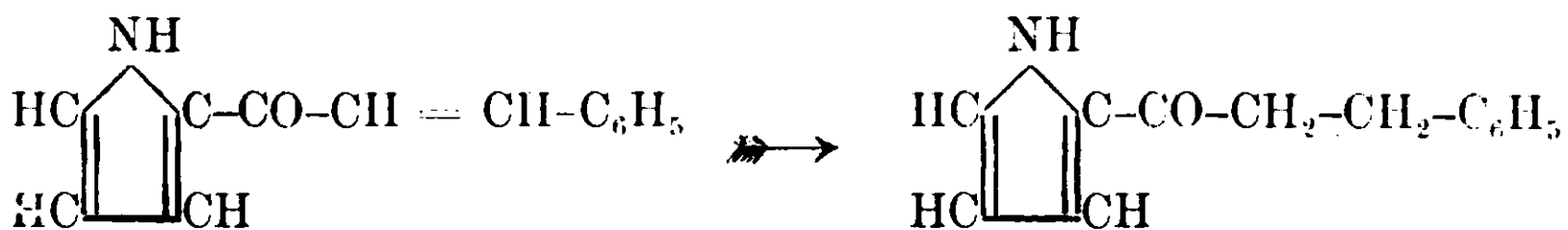
Poichè, nelle condizioni in cui venivano eseguite le esperienze, gli anelli benzenici (R) non venivano affatto idrogenati, ci sembrò interessante studiare come si comportano in simili riduzioni le sostanze dello stesso tipo, che invece di contenere due anelli benzenici hanno invece uno o due anelli differenti.

A questo scopo abbiamo preparate e sottoposte alla riduzione con idrogeno in presenza di nero di palladio alcune sostanze del tipo dei calconi, contenenti però anelli del pirrolo o del furano invece che anelli benzenici.

Le riduzioni sono state eseguite nella maniera descritta ancora nella Nota precedente, cioè facendo passare una corrente di H puro e secco attraverso alla soluzione alcoolica calda del calcone da ridursi, la quale conteneva in sospensione il nero di palladio (preparato riducendo una soluzione di cloruro di palladio con acido formico e alcali).

I composti che noi abbiamo sottoposti alla riduzione addizionano tutti soltanto due atomi di idrogeno e si trasformano in composti scolorati: indizio questo che i due atomi di idrogeno si sono addizionati al gruppo cromoforo caratteristico dei calconi e non ai doppi legami degli anelli del furano o del pirrolo.

Così abbiamo ridotto *l'α-cinnamoil-pirrolo*

```
       NH                                        NH
HC/\C-CO-CH = CH-C6H5              HC/\C-CO-CH2-CH2-C6H5
  ||  ||                  ──→        ||  ||
HC────CH                            HC────CH
```

([1]) Bargellini e Bini, Gazz. chim. ital., 41 (2) 435 (1911). Bargellini e Finkelstein, vedi Nota precedente.

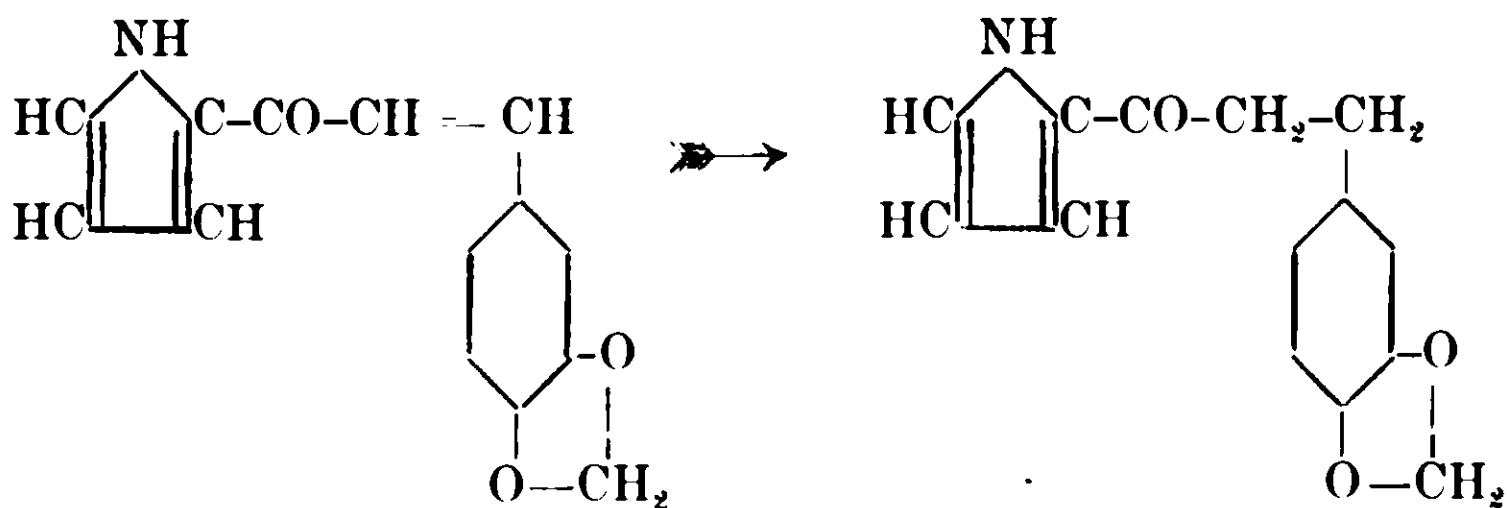
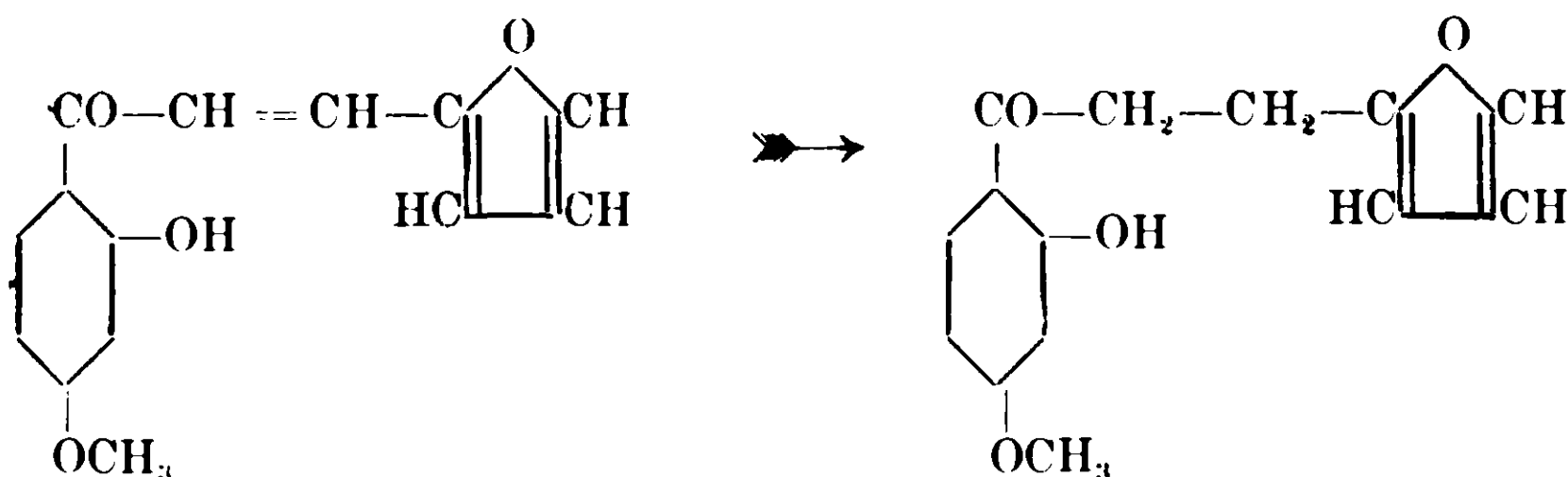
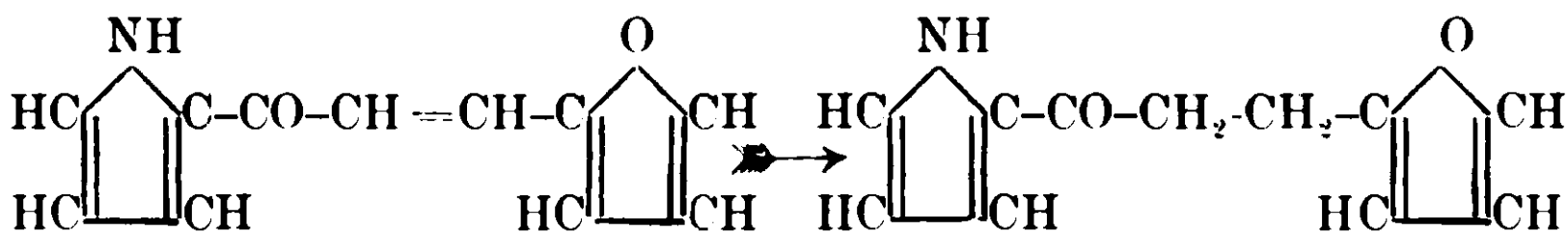
il *3-4-metilen-diossi-α-cinnamoil-pirrolo*

```
     NH                                   NH
HC/  \C-CO-CH = CH         →→      HC/  \C-CO-CH2-CH2
HC\__/CH        |                  HC\__/CH        |
             (C6H3)                             (C6H3)
                |-O                                |-O
                |  |                               |  |
                O--CH2                             O--CH2
```

il *fural-peonolo*

```
                       O                                       O
CO—CH = CH—C/  \CH         →→      CO—CH2—CH2—C/  \CH
|           HC\__/CH               |              HC\__/CH
(C6H3)—OH                          (C6H3)—OH
|                                  |
OCH3                               OCH3
```

e il *fural-α-acetil-pirrolo*

```
     NH                 O              NH                     O
HC/  \C-CO-CH = CH-C/  \CH   →→   HC/  \C-CO-CH2-CH2-C/  \CH
HC\__/CH          HC\__/CH        HC\__/CH             HC\__/CH
```

Anche usando una grande quantità di nero di palladio e facendo passare una corrente di idrogeno per alcuni giorni attraverso la soluzione *alcoolica* di questi calconi, non vengono addizionati mai più di due atomi di idrogeno, cioè gli anelli del pirrolo o del furano non vengono idrogenati in queste condizioni.

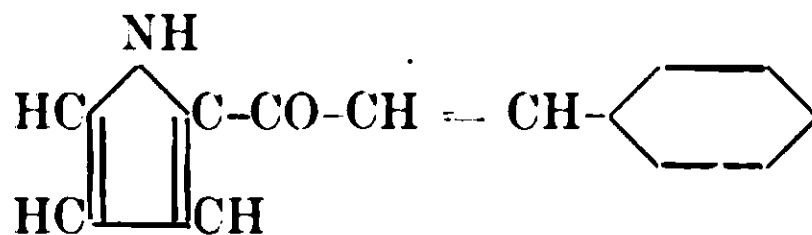
Questa nostra osservazione è da mettersi in rapporto col fatto notato da Willstätter e Hatt [1] che il pirrolo e i suoi derivati in soluzione eterea non si possono ridurre con idrogeno in presenza di nero di platino: si possono invece ridurre soltanto *in soluzione acetica,* quando sono perfettamente puri.

Abbiamo cominciato ancora a fare esperienze con calconi contenenti l'anello del tiofene; però, dovendo uno di noi lasciare questo Laboratorio, le ricerche sono state momentaneamente interrotte; ma saranno continuate e rese note appena finite.

[1] Willstätter e Hatt, B., 45, 1471 (1912).

PARTE SPERIMENTALE

1. — *α-cinnamoil-pirrolo*

```
     NH
HC⁄‾‾\C-CO-CH = CH-C6H5
HC‖   ‖CH
```

Questo chetone, che per la sua costituzione è senza dubbio da annoverarsi fra i calconi, fu preparato non col metodo con cui Ciamician e Dennstedt (1) l'ottennero per la prima volta, ma con un processo analogo a quello con cui ora si preparano comunemente i calconi.

3 gr. di pirril-metil-chetone (α-acetil-pirrolo) si disciolgono in 20 cc. di alcool insieme con 3 gr. di aldeide benzoica e alla mescolanza si aggiungono con 10 cc. di soluzione di KOH al 50 %.

Mantenendo in un luogo caldo il liquido che si colora subito in giallo, dopo circa un'ora comincia a depositarsi il prodotto di condensazione cristallino giallo. Si aggiunge allora acqua, la quale fa depositare tutto il prodotto. Si filtra e si fa cristallizzare dall'alcool diluito bollente. Aghetti gialli splendenti fusibili a 140-142°.

Riduzione con H e nero di palladio. — Quando la soluzione alcoolica sottoposta alla riduzione, ha perso completamente il suo colore giallo, si filtra per separarla dal nero di palladio e si fa distillare l'alcool. Rimane come residuo un olio rosso che si rapprende dopo pochi minuti. Si purifica facendolo cristallizzare per aggiunta di poca acqua alla soluzione alcoolica fredda.

Aghetti bianchi fusibili a 70°-71°.

Sostanza gr. 0,2304 ; CO_2 gr. 0,6604 ; H_2O gr. 0,1400.

Sostanza gr. 0,2316 ; N cc. 14,5 (21° e 757 mm).

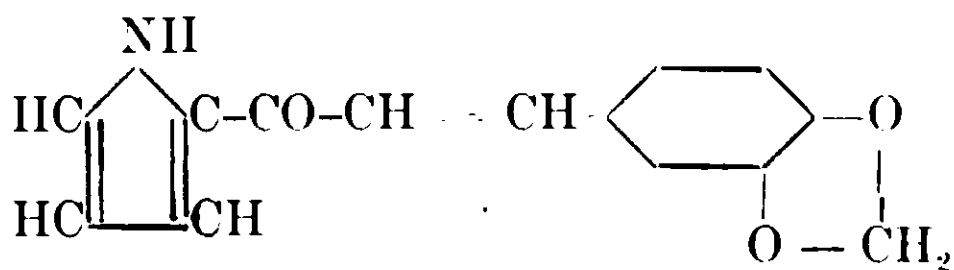
Donde %	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{13}ON$
C	78,17	78,39
H	6,75	6,53
N	7,06	7,03

Si scioglie facilmente nell'alcool, benzolo, acetone, cloroformio ; è insolubile nell'acqua e nell'etere di petrolio.

Nell'acido solforico conc. si scioglie dando una soluzione scolorata.

(1) Ciamician e Dennstedt, B., 17, 2947 (1884).

II. — *3-4-metilen-diossi-α-cinnamoil-pirrolo.*

```
       NH
 HC/\C-CO-CH = CH-<     >-O
  ||  ||               |    |
 HC--CH                O -- CH2
```

Gr. 2,10 di α-acetil-pirrolo si disciolgono in 20 cc. di alcool insieme con gr. 2,9 di piperonalio e alla soluzione si aggiungone 10 cc. di soluzione di KOH al 50 %. Il liquido che si colora subito in giallo si mantiene in luogo caldo agitandolo spesso. Dopo qualche ora comincia a depositarsi giallo cristallino il prodotto di condensazione. Dopo 24 ore si aggiunge un eccesso di acqua e si separa per filtrazione la sostanza insolubile gialla che si è depositata. Si fa cristallizzare dall'alcool caldo.

Aghetti di color giallo chiaro. Fonde a 148°-150°.

Sostanza gr. 0,2914; N cc. 14,2 (13° e 765 mm.).

Donde % Trovato N 5,77; per $C_{14}H_{11}O_3N$ Calcolato N 5,79.

Si scioglie facilmente nell'alcool caldo, nel benzolo, acetone, cloroformio, etere: è insolubile nell'acqua e nell'etere di petrolio. Come tutti i calconi, si scioglie nell'ac. solforico conc. con intensa colorazione rossa.

Riduzione con H e nero di palladio. — Anche con questo calcone la riduzione fu eseguita in soluzione alcoolica calda in presenza di nero di palladio. Il prodotto della reazione si purifica facendolo cristallizzare dalla soluzione alcoolica fredda per aggiunta di acqua fino a intorbidamento.

Aghetti leggeri bianchi fusibili a 84°-85°.

Sostanza gr. 0,2031; CO_2 gr. 0,5135; H_2O gr. 0,1016.

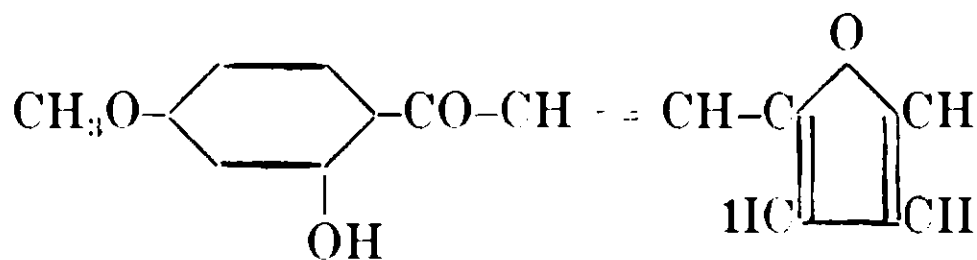
Donde % Trovato C 68,97 H 5,56.

per $C_{14}H_{13}O_3N$ Calcolato C 69,13 H 5,35.

È solubile nell'alcool, benzolo, acetone, cloroformio: insolubile nell'acqua e nell'etere di petrolio.

Nell'acido solforico conc. si scioglie dando una soluzione scolorata.

III. — *Fural-peonolo.*

```
                                          O
CH3O-<     >-CO-CH = CH-C/\CH
          |                ||  ||
          OH              HC--CH
```

Fu preparato nella maniera indicata da Courant e v. Kostanecki [1] aggiungendo 30 cc. di soluzione calda di NaOH al 50 % ad una so-

luzione di 12 gr. di peonolo e gr 7,5 di furfurolo in 100 cc. di alcool caldo. Dopo alcuni minuti, il liquido che dapprima si colora in rosso, si rapprende in una melma gialla. Si tratta allora con HCl diluito e si filtra la sostanza insolubile gialla. Cristallizza dall'alcool in aghi gialli fusibili a 112°.

Riduzione con H e nero di palladio. — Questo calcone fu ridotto facendo passare idrogeno attraverso la sua soluzione alcoolica scaldata a b. m. in presenza di nero di palladio. Si distilla l'alcool quando la soluzione è divenuta scolorata. Il residuo oleoso si solidifica dopo poco tempo. Si purifica facendolo cristallizzare per aggiunta di acqua fino a intorbidamento alla soluzione alcoolica fredda.

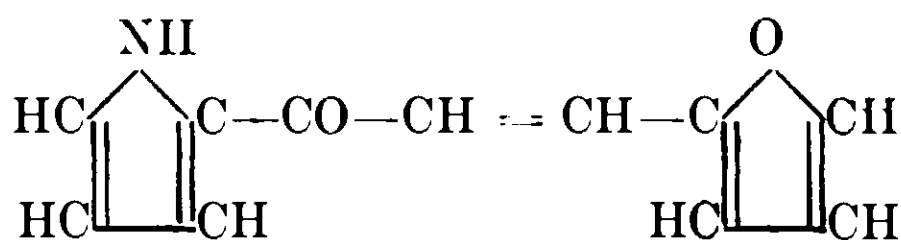
Aghetti bianchi fusibili a 72°-73°.

Sostanza gr. 0,2488 ; CO_2 gr. 0,6255 ; H_2O gr. 0,1368.

Donde °/₀	Trovato	C 68,57	H 6,10.
per $C_{14}H_{14}O_4$	Calcolato	C 68,30	H 5,70.

Si scioglie facilmente nell'alcool, benzolo, cloroformio, acetone : è insolubile nell'acqua e nell'etere di petrolio.

IV. — *Fural-α-acetil-pirrolo.*

```
      NH                          O
HC/‾‾\C—CO—CH = CH—C/‾‾\CH
  ||    ||                 ||    ||
HC‾‾‾‾CH                 HC‾‾‾‾CH
```

Gr. 2,10 di α-acetil-pirrolo si disciolgono in 20 cc. di alcool insieme con gr. 1,9 di furfurolo e alla soluzione scolorata si aggiungono 10 cc. di soluzione di NaOH al 50 °/₀. Il liquido si colora subito in giallo aranciato : mantenendolo in luogo caldo e agitandolo spesso, dopo qualche ora comincia a depositarsi il prodotto di condensazione giallo cristallino. Si aggiunge acqua e si separa per filtrazione la sostanza gialla che si precipita.

Cristallizza dall'alcool diluito bollente in aghetti gialli fusibili a 130°-131°.

Sostanza gr. 0,3327 ; N cc. 21,2 (13° e 763 mm.).

Donde °/₀ Trovato N 7,52 ; per $C_{11}H_9O_2N$ Calcolato N 7,50.

(1) Courant e v. Kostanecki, B., 39, 4032 (1906).

Si scioglie facilmente nell'alcool, acetone, cloroformio; è insolubile nell'acqua e nell'etere di petrolio.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con intensa colorazione rossa.

Riduzione con H e nero di palladio. — La riduzione del fural-α-acetil-pirrolo fu eseguita come quella dei precedenti calconi, in soluzione alcoolica scaldata a b. m. Il prodotto della reazione è un olio rosso che soltanto dopo molto tempo diventa solido. Si purifica facendolo cristallizzare dalla soluzione alcoolica fredda per aggiunta di acqua fino a leggero intorbidamento.

Aghetti bianchi fusibili a 70°-71.

Sostanza gr. 0,2328; CO_2 gr. 0,5973; H_2O gr. 0,1256.

Donde %/0	Trovato	C 69,97	H 5,99.
per $C_{11}H_{11}O_2N$	Calcolato	C 69,84	H 5,82.

Si scioglie facilmente nell'alcool, benzolo, acetone, cloroformio; è insolubile nell'acqua e nell'etere di petrolio.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Sul calore di formazione dell'acido selenidrico.

Nota di LUIGI ROLLA.

(Giunta il 12 agosto 1912).

1. Il comportamento singolare dell'acido selenidrico nella dissociazione [1] rende necessaria una determinazione sicura del calore di formazione di questo composto, tanto più che i dati esistenti sono grandemente discordanti.

È noto infatti che, secondo le determinazioni di *Hautefeuille* [2], l'idrogeno si combina col selenio per dare idrogeno seleniato con assorbimento di 11100 calorie. Questo numero è stato corretto da *Fabre* [3] il quale determinò il calore di formazione di H_2S e per tre vie differenti; e cioè studiando calorimetricamente l'azione su

(1) Pélabon - Thèse présentée à la Faculté de Bordeaux (1898) - *Duhem*. Méc. Chim., voi. II. pag. 506.

(2) Comptes Rendus *68* (1554) [1868].

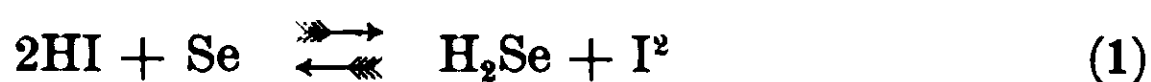
(3) Ann. de Chimie et de Physique (6), *10*. 485 (1887).

questo gas del cloruro ferrico, dell'acqua ossigenata e del biossido di selenio. Col primo metodo trovò — 19000 calorie; col secondo — 31000 e coll'ultimo — 20400.

Tutti questi numeri si riferiscono al selenio amorfo.

L'incertezza di questi risultati sta sopratutto nella difficoltà di trovare un metodo per cui si possano eliminare le grandi cause di errore che provengono dalla facile decomponibilità dell' idrogeno seleniato.

2. La reazione dell'iodio sull'acido selenidrico (che già *Hautefeuille* aveva studiato dal punto di vista qualitativo) (1), la quale avviene, almeno in certe condizioni, senza reazioni secondarie, permette di ricavare dei valori precisi. Già *Hautefeuille* aveva osservato che, scaldando in tubo chiuso una miscela di selenio e di acido iodidrico, si forma dell'acido selenidrico: abbassando la temperatura, la reazione inversa si produce (2). Ciò significa che la reazione reversibile

$$2HI + Se \rightleftarrows H_2Se + I^2 \qquad (1)$$

procede endotermicamente da sinistra a destra, in modo che un abbassamento di temperatura favorisce la formazione dell'idrogeno seleniato.

In realtà la determinazione dell'equilibrio che si raggiunge colla (1) presenta delle notevoli difficoltà sperimentali. Prima di tutto, per non far nascere dei dubbi sull'attendibilità dei risultati, bisogna essere in grado di escludere, nel modo più assoluto, una qualunque reazione fra selenio e iodio, giacchè la loro posizione nel sistema periodico porterebbe ragionevolmente a ritenere che siano relativamente stabili e facilmente ottenibili gli *ioduri di selenio.*

Schneider aveva infatti creduto che si potessero avere due composti definiti Se_2I_2 e SeI_4 fondendo (o semplicemente mescolando intimamente in un mortaio) delle miscele di selenio e iodio nelle proporzioni calcolate. Il primo fonderebbe a 68°-70° e l'altro a 75°-80°.

Senonchè *Pellini* e *Pedrina* (3) hanno dimostrato, mediante i metodi dell'analisi termica, che « il selenio e l'iodio non formano alcun composto fra loro e nemmeno dànno luogo a cristalli misti, sia pure

(1) C. R. loc. cit.
(2) Cfr. Moissan, Traité de Chimie minérale, I, 467.
(3) Gazz. chim. it, vol. 39 pag. 23 (1909).

in rapporto assai limitato. L'eutettico fonde a 58° e corrisponde quasi esattamente al creduto composto Se_2I_2 ». D'altronde si può escludere con certezza qualunque reazione tra selenio e iodio finchè non si raggiunga una temperatura di circa 50°.

L'acido selenidrico poi si decompone non solo in presenza dell'aria per azione dell'ossigeno, ma anche sotto l'azione della luce, sebbene che, stando alle osservazioni di *De Forcrand* e *Fonzes-Diacon* (1) « questa eserciti un'influenza meno energica di quanto possa far supporre la formazione fortemente endotermica del composto » (dati di *Fabre*).

Per essere sicuri di raggiungere l'equilibrio (1) è dunque necessario operare sempre in atmosfera di idrogeno e impedire che il gas selenidrico rimanga a riempire per lungo tempo l'apparecchio.

Il metodo è, in sostanza, quello che fu già seguito per la determinazione delle tensioni di vapore (2) e in altri casi simili (3).

In un tubo, mantenuto a temperatura costante, dal quale è stata scacciata l'aria sostituendola con idrogeno puro, è contenuta una miscela di iodio e selenio attraverso alla quale passa una corrente di idrogeno seleniato puro e secco. Ha luogo la (1) e si ha dunque una miscela gassosa, composta di H_2Se, HI, I_2, H_2 (essendo la tensione del vapore di selenio praticamente nulla alla temperatura dell'esperienza) in equilibrio coll'iodio e col selenio solidi. La composizione della miscela gassosa si può stabilire facendo dapprima condensare tutto il vapore di iodio in un serpentino mantenuto a temperatura così bassa che i cristalli di iodio abbiano una tensione praticamente nulla, e poi facendo assorbire dalla potassa l'acido iodidrico e selenidrico. Questi vengono poi dosati coi metodi dell'analisi quantitativa.

Se con un manometro si misura l'eccesso di pressione della miscela gassosa su quella atmosferica P, si hanno tutti i dati per il calcolo dell'equilibrio. Infatti, ammessa la (1), la costante di equilibrio K è data da

$$K = \frac{[HJ]^2}{[H_2Se]} \qquad (2)$$

indicando colle parentesi quadre le concentrazioni. Introducendo nel calcolo le pressioni parziali p_1, p_2 dell'HI e dell'H_2Se rispettivamente,

(1) Ann. de chimie et de Physique, 7 - *26*, 247 (1902).
(2) Barker, Dissertation - Berlin, 1908.
(3) Pollitzer, Dissertation - Berlin, 1909.

$$K = \frac{p_1^2}{p_2} . \tag{3}$$

La pressione p che si legge sul manometro, sommata a quella barometrica P rappresenta la somma delle pressioni parziali dell'acido iodidrico e selenidrico, del vapore di iodio e dell'idrogeno : dunque se $n_1 : n_2 : n_3$ è il rapporto tra il numero di molecole grammo di HI, H_2Se, H_2, essendo la tensione p_4 dell'iodio, per una data temperatura, una costante nota [1], avremo

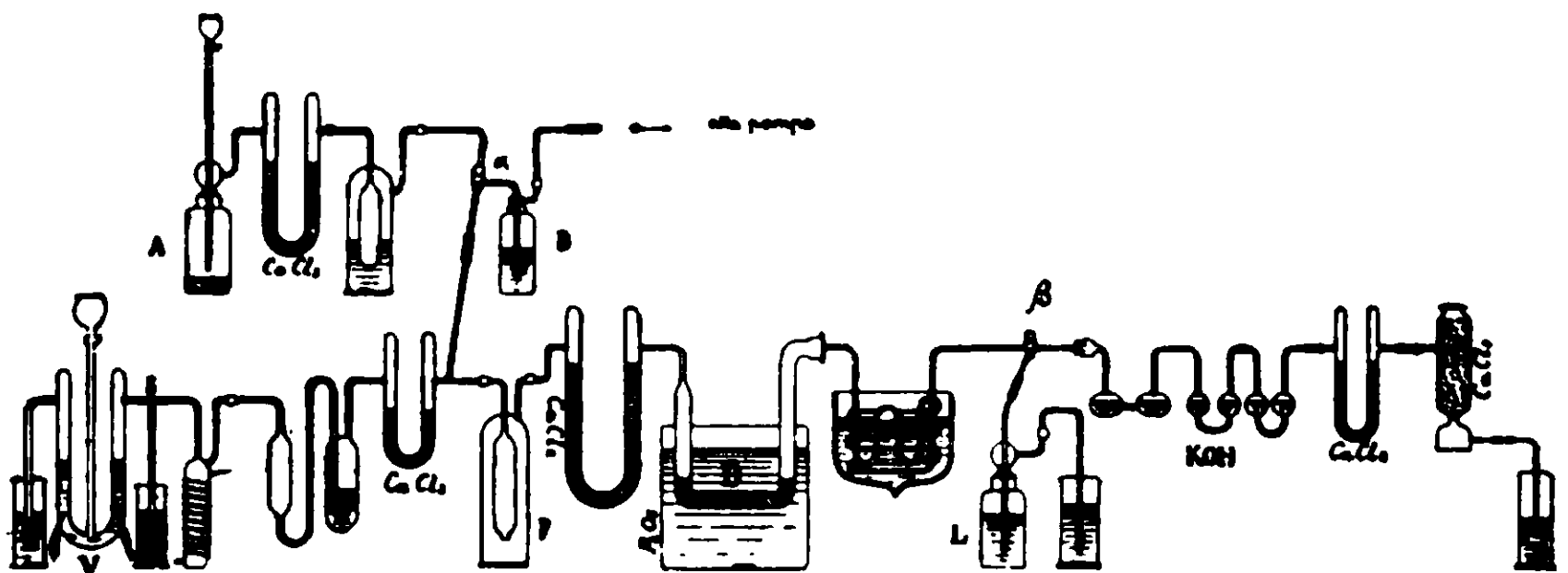
$$p_1 = \frac{\pi n_1}{n_1 + n_2 + n_3}$$

$$p_2 = \frac{\pi n_2}{n_1 + n_2 + n_3}$$

dove $\pi = P + p - p_4$.

Allora la (3) si scrive

$$\frac{(\pi n_1)^2}{(n_1 + n_2 + n_3)\pi n_2} = K \tag{4}$$

3. Il dispositivo sperimentale è rappresentato schematicamente nella figura.

Dalle esperienze di *De Forcrand* e *Fonzes-Diacon* [2] si può concludere che il metodo migliore per preparare l'acido selenidrico sia quello fondato sulla decomponibilità del seleniuro di alluminio per l'azione dell'acqua.

(1) Naumann, Dissertation, Berlin, 1907.
(2) Loc. cit., pag. 251.

E infatti il seleniuro di alluminio si ottiene facilmente mescolando quantità calcolate di selenio e di alluminio in polvere e iniziando la reazione con un nastrino di magnesio incandescente. Si ottiene, con grande sviluppo di calore, un prodotto fuso di frattura vetrosa, durissimo, il quale sviluppa, già per azione dell'umidità dell'aria, dell'idrogeno seleniato.

A è il recipiente ehe serve per lo sviluppo dell'acido selenidrico. È una bottiglia a tappo smerigliato, munita di un imbuto a rubinetto ripieno di acqua. In fondo alla bottiglia si trova il seleniuro di alluminio in pezzetti, il quale sviluppa uniformemente il gas selenidrico quando sia regolato opportunamente l'efflusso dell'acqua. L'idrogeno seleniato, quando non ci sia eccesso di acqua nella bottiglia, si ha secco: nondimeno è bene farlo passare sul cloruro di calcio prima di farlo gorgogliare in un liquido inerte, per esempio, nell'olio di paraffina.

La bottiglia *B*, unita al tubo di afflusso mediante un rubinetto a tre vie (α), non ha altro scopo che quello d'impedire l'azione deleteria e venefica del gas. Prima di cominciare l'esperienza, si scaccia l'aria dal recipiente *A*, dal tubo a *U* e dalla bottiglia di lavaggio, per spostamento coll'acido selenidrico, girando convenientemente il rubinetto a tre vie, in modo che dapprima l'aria, poi il gas debba passare attraverso la soluzione di potassa contenuta in *B*.

Quando poi l'esperienza è finita, si aspira colla pompa tutto il gas contenuto in *B* e in *A* facendo tornare tutto allo stato iniziale senza che una traccia di idrogeno seleniato possa spandersi nell'ambiente e produrre effetti dannosi sugli organi respiratori.

Nel voltametro *V* si produce l'idrogeno, mediante elettrolisi di una soluzione di potassa purissima al 30 $^0/_0$, fra eletrodi di nichel: il gas che si sviluppa, che potrebbe contenere un pò di ossigeno, passa attraverso a un tubo contenente dell'amianto palladiato, il quale viene riscaldato elettricamente a una temperatura non inferiore ai 300^0.

L'idrogeno, così purificato, gorgoglia in una soluzione di potassa o di acetato di piombo contenuta in una specie di valvola che serve ad impedire che l'acido selenidrico possa in alcun modo arrivare fino al voltametro.

I due gas, già secchi, si mescolano in una bottiglia *F* e poi passano attraverso a un tubo a *U*, ripieno per metà di cloruro di calcio e per l'alra metà di anidride fosforica e raggiungono cosi il tubo *D*

nel quale avviene la reazione. Questo tubo è del diametro di circa 15 millimetri ed è carico di una miscela intima, ben secca, di circa cinque parti di jodio per una di selenio sulla quale s'introduce qualche sostanza inerte (pezzetti di vetro; amianto lavato e calcinato) affine d'impedire un eventuale otturamento.

Iodio e selenio vanno purificati con ogni cura: il primo con ripetute sublimazioni e l'altro per via chimica. A tal scopo, si scioglie nell'acido nitrico del selenio (proveniente dalla fabbrica *Merck*), trasformandolo in anidride seleniosa: si tira a secco e si sublima il residuo. Gli aghi bianchi di $Se\ O_2$ che si ottengono, si sciolgono in acqua e si aggiunge acqua di barite finchè il precipitato, che subito si forma, non si sia ridisciolto. La soluzione, filtrata, si sottopone a una corrente di anidride solforosa e il selenio che precipita si raccoglie e si lava a lungo con acqua distillata, indi si secca sull'anidride fosforica. In tal modo si ha il selenio amorfo chimicamente puro.

Il tubo D è mantenuto a temperatura costante con un termostato munito di agitatore e termoregolatore a toluolo. La temperatura, misurata con un termometro a mercurio tarato, non ha avuto mai una oscillazione superiore al decimo di grado. Dapprima si eseguì la reazione a 16°, 9 e a 26°,9; indi a zero gradi. Il tubo *D*, in questo caso, veniva immerso in un grande vaso di Dewar ripieno di ghiaccio fondente.

La miscela gassosa che esce dal tubo *D*, costituita di vapore di iodio, acido selenidrico, acido iodidrico e idrogeno, passa attraverso a un serpentino immerso in un vaso di Dewar sul quale si trova una miscela di acido carbonico e alcool a una temperatura non superiore ai — 30°, affine di condensare tutto l'iodio. Il serpentino è costituito da un tubo di vetro lungo 4-5 metri ripiegato molte volte a guisa di reticolato.

Dopo un rubinetto a tre vie β vengono gli apparecchi di assorbimento, costituiti da doppie bolle ripiene di potassa al 50 %, seguite da altre due bolle che servono come spie e da un tubo a cloruro di calcio. Infine, dopo un altro tubo a cloruro di calcio, era inserita una colonna d'acqua come regolatore di pressione. Dopo vari tentativi, si adottò per le bolle la forma indicata dalla figura per essere sicuri che la scarsa solubilità dell'ioduro di potassio potesse pro-

durre un aumento nella pressione della miscela gassosa o comunque si potesse formare un tappo di sale solido.

La pressione è stata fissata una volta per tutte e misurata con un manometro a paraffina (d=0,80), inserito fra il tubo *D* e il serpentino, in 6,5 millimetri di mercurio.

Si regolava così l'altezza della colonna d'acqua posta al di là del voltametro *V* in modo che il livello della potassa nelle due branche di questo fosse eguale e costante.

Prima dell'esperienza, si tiene chiuso il rubinetto a tre vie α e aperto quello β, in modo che l'idrogeno che si sviluppa in *V* debba essere spinto nella soluzione di potassa contenuta nella bottiglia di lavaggio *L* nella quale la pressione è mantenuta costante mediante una colonna d'acqua. In tal modo, dopo alcune ore, l'apparecchio è riempito d'idrogeno mentre che, producendosi l'acido selenidrico, la bottiglia *A*, il tubo a *U*, la bottiglia di gorgogliamento e la bottiglia *B* si riempiono di questo gas.

Poi, per alcune ore, dopo aver stabilita la communicazione tra la bottiglia *A* e l'apparecchio (col girare il rubinetto α), sempre essendo escluse le bolle di assorbimento, si fa avvenire la reazione finchè non sia raggiunto totalmente l'equilibrio e che cioè la composizione della miscela gassosa, che viene spinta in L, da *D* in poi, sia costante. E ciò è indipendente dalla velocità di efflusso, la quale però non deve mai superare un certo limite.

Allora si gira il rubinetto β, escludendo *L* e inserendo le bolle e il tubo a $CaCl_2$ pesati. Nello stesso istante, con un commutatore, s'inserisce un voltametro a rame sul circuito che serve per la produzione dell'idrogeno, affine di poter calcolare, colla legge di Faraday, la quantità di questo gas che entra nell'apparecchio dall'inizio alla fine dell'esperienza. Per controllo, fu talvolta inserito in serie un amperometro [Hartmann e Braun] tarato e munito di una scala che permette di apprezzare i cinquantesimi di ampère (da 0,2 fino a 2). Si teneva esatto conto della durata dell'esperienza e si regolavano le piccole oscillazioni dell'intensità dovute alle variazioni della tensione della corrente stradale (110 Volts) con un reostato. I due dati furono sempre coincidenti: solo una volta il valore ottenuto pesando il rame separato nel voltametro è stato un po' inferiore a quello calcolato sulle indicazioni dell'amperometro.

L'intensità della corrente non superò mai i 0,5 ampères.

A esperienza finita, si gira il rubinetto β, si interrompe la produzione dei gas, e mediante una pompa si aspira dell'aria attraverso agli apparecchi di assorbimento facendola entrare per una piccola apertura di β dopo averla purificata per mezzo di una colonna a potassa posta in luogo della bottiglia L.

Si staccano e si ripesano le bolle e il tubo a $CaCl_2$ e si ha così la somma dei pesi dell'acido iodidrico e selenidrico.

Intanto, attraverso all'apertura γ che, durante l'esperienza deve rimaner chiusa per mezzo di una colonna di mercurio, si aspira l'aria in tutto l'apparecchio riportandolo alle condizioni iniziali.

La questione è ora ridotta al dosaggio dell'acido iodidrico e selenidrico [1].

La miscela di ioduro e seleniuro di potassio era portata a volume e a una porzione di questo si aggiungeva un eccesso di soluzione $^N/_{10}$ di $AgNO_3$, e si acidificava con HNO_3, prima diluito, poi concentrato. Il seleniuro di argento che era precipitato insieme coll'ioduro, si scioglie di mano in mano, e, con un eccesso di acido nitrico concentrato, innalzando la temperatura fino all'ebollizione, passa tutto a seleniato di argento [2]. Il precipitato che si raccoglie sul fondo del vaso è costituito di AgI, e nel liquido si può applicare il metodo di Vohlard. Per differenza, si calcola il peso dell'acido selenidrico.

Il metodo ha bisogno di una correzione e cioè bisogna tener conto della quantità di alogeni (cloro) che la potassa, per quanto purificata, contiene sempre.

Nel caso nostro, un grammo di soluzione a parti eguali di potassa, consumava cc. 0,038 di soluzione normale decima di $AgNO_3$.

Essendo dunque necessario tener conto esatto delle quantità di KOH adoperata in ciascuna esperienza, le pesate sufficenti per determinare tutte le quantità che definiscono la costante di equilibrio sono otto.

In alcuni saggi, fu dosato, per controllo, l'acido iodidrico e l'acido selenidrico separatamente per pesata. I numeri ottenuti concordano assai bene con quelli avuti col metodo volumetrico. Quanto all'acido

(1) Debbo ringraziare il Dr. Angelo Repetto. assistente all' Istituto di Chimica Generale, che mi aiutò nell'eseguire i saggi.

(2) Cfr. Moissan, Traité de Chimie, Voi. V, pag. 560.

iodidrico, si pesò allo stato di ioduro di argento dopo aver scaldato all'ebollizione con acido nitrico: si ebbero in due esperienze, i seguenti dati:

Num. d'ordine dell'esperienza		HI per pesata	HI volumetricamente
T = 290	8	gr. 11,0752	gr. 11,0749
T = 290	11	gr. 17,1243	gr. 17,1255

I seleniuri di potassio si decompongono, per l'azione dell'ossigeno e dell'aria, con grande facilità, liberando il selenio amorfo (¹). L'aumento di temperatura favorisce questo processo, in modo che esso avviene rapidamente e completamente.

Una porzione misurata della soluzione di seleniuro e ioduro di potassio si metteva in capsula, a bagno maria, per circa tre ore; poi, dopo raffreddamento, si pesava il selenio separato.

Ecco i risultati di tre misure confrontati con quelli ottenuti col metodo volumetrico.

N. d'ordine		H_2Se per pesata	cal. per diff. col met. volume.
T = 290	11	0,3589	0,3598
T = 300	14	0,1633	0,1649
T = 273,1	26	0,2251	0,2265

I numeri della seconda colonna sono sempre più piccoli che quelli della terza. Questo sta a provare che l'operazione non può essere fatta così rapidamente che un po' di selenio non si separi prima che venga misurata la soluzione da analizzare. Del resto, uno dei metodi migliori per dosare il selenio è certamente quello di ridurre il sale in soluzione mediante l'idrato o il solfato d'idrazina [2]. A una porzione misurata del liquido da analizzare si aggiungeva tanto acido solforico diluito da renderla leggermente acida e poi un eccesso di soluzione concentrata di solfato d'idrazina.

Scaldando a bagno maria, si liberava tosto il selenio amorfo che veniva pesato.

(¹) Fabre, loc. cit.
(²) Gutbier u. Grünewald - Jour. f. prakt. ch., 85, 325 (1912).

La seguente tabella dà i risultati di due determinazioni:

	N. d'ordine	H_2Se per pesata	Calc. per diff. col metodo volum.
T = 273,1	26	0,2253	0,2245
T = 273,1	27	0,1359	0,1368

Si può concludere che il metodo volumetrico permette di raggiungere lo scopo e che l'errore che si commette nella valutazione dei pesi dell'acido selenidrico e jodidrico è inferiore all'uno per cento.

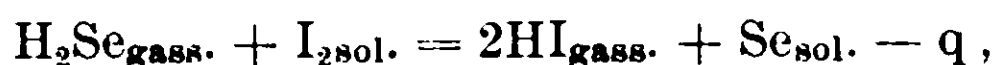
Dopo ciò, non rimane che riassumere i risultati delle esperienze nella seguente

TABELLA.

Temperatura	n_1	n_2	n_3	π	log. K
300,0	0,05892	0,00201	0,03514	762,3	4,13685
300,0	0,06672	0,00285	0,01704	757,1	4,13779
300,0	0,09792	0,00396	0,05005	758,3	4,13801
300,0	0,05579	0,00198	0,02928	759,6	4,13726
290,0	0,05569	0,00168	0,02424	760,2	4,23545
290,0	0,08662	0,00278	0,03157	770,2	4,23517
290,0	0,06386	0,00153	0,05279	764,0	4,23628
290,0	0,13170	0,00363	0,07473	763,0	4,23485
290,0	0,08331	0,00219	0,05454	759,7	4,23533
273,1	0,11395	0,00275	0,01323	759,8	4,40884
273,1	0,09174	0,00181	0,02887	764,3	4,40711
273,1	0,10270	0,00246	0,02200	761,0	4,40919
273,1	0,08290	0,00135	0,06675	758,1	4,40756

I valori dell'ultima colonna che si mantengono, per ciascuna temperatura, praticamente costanti sono scelti fra quelli che concordano di più, ricavati da circa sessanta esperienze.

4. Con questi dati si può calcolare, con sufficiente approssimazione, il calore assorbito dalla reazione:

$$H_2Se_{gass.} + I_{2\,sol.} = 2HI_{gass.} + Se_{sol.} - q\,,$$

integrando l' isocora del Van't Hoff

$$q = -RT^2 \frac{dln}{dT}$$

nell'ipotesi che q sia costante fra due temperature $T_2=300$ e $T_1=290$, alle quali K ha i valori rispettivamente K_2 e K_1.

Si ha

$$q = -4,571 \frac{T_1T_2}{T_2-T_1} \log. \frac{K_2}{K_1}$$

ossia

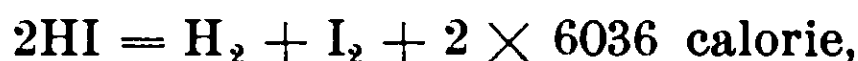
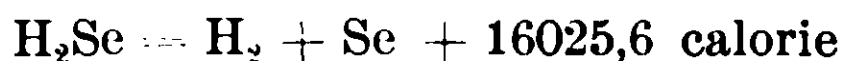
$$q = -3953,6 \text{ calorie}$$

Questo numero è calcolato ponendo $K_2 = 1,3724,10^{-4}$
$K_1 = 1,7194,10^{-4}$

Questi due valori rappresentano la media di quelli riportati nell'ultima colonna della tabella. È intanto da notarsi che le medie delie differenze tra i valori singoli trovati e i valori medi di K per le tempetature considerate sono sempre molto piccole.

Se ora si pone

$$2HI = H_2 + I_2 + 2 \times 6036 \text{ calorie,}$$

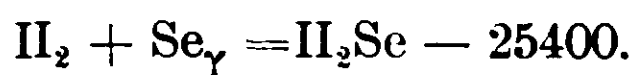
si ottiene

$$H_2Se = H_2 + Se + 16025,6 \text{ calorie}$$

Questo dato si riferisce al selenio amorfo che si separa nella reazione studiata: valendosi delle misure di *Petersen* (1) si può però calcolare il calore di formazione dell'acido selenidrico gassoso partendo dalle altre modificazioni allotropiche del selenio.

Si ha

$$H_2 + Se_\beta = H_2Se - 17075 \text{ cal.}$$
$$H_2 + Se_\gamma = H_2Se - 17455 \text{ cai.}$$

Se_β rappresenta il selenio monoclino, solubile in CS_2, e Se_γ il selenio cristallino che si ottiene per riscaldamento prolungato a 180° del selenio fuso.

Secondo le misure del Fabre (2) si aveva, come valore medio,

$$H_2 + Se_\gamma = H_2Se - 25400.$$

È assai interessante un confronto fra il valore ottenuto e quello che si calcola colle esperienze di Pélabon sulla dissociazione dell'idrogeno seleniato (3).

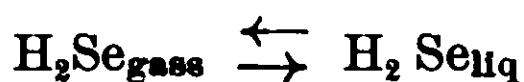
(1) Zeit. f. phys. Ch. 8, 612 (1891).
(2) Loc. cit.,
(3) Loc. cit.,

A temperature superiori a 325°, le costanti M, N, P dell'espressione

$$lnK' = \frac{M}{T} + NlnT + P, \quad (5)$$

considerata come formola empirica, si possono calcolare coi dati sperimentali.

Nella (5), K' rappresenta la costante di equilibrio della reazione

$$H_2Se_{gass} \rightleftarrows H_2\,Se_{liq}$$

Considerando il caso ideale di un selenio che sia liquido anche a temperatura ordinaria e che abbia un calore specifico indipendente dalla temperatura, il calore di formazione di una molecola grammo di H_2Se gassoso sarebbe dato dall'espressione

$$Q = R(. M - NT) \text{ (}^1\text{)} \quad (6)$$

ossia per T = 290,

$$Q = - 17467,6$$

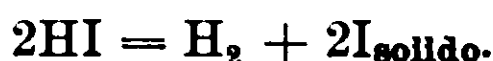
La concordanza fra il valore *ideale* così calcolato e quello trovate è notevole, per quanto non perfetta: è da osservarsi però che il valore sperimentale è notevolmente più basso del teorico, come si può prevedere.

5. La determinazione della costante di dissociazione dell'acido selenico potrebbe essere fatto indirettamente anche alla temperatura ordinaria, ossia nel campo dei « falsi equilibri reali » utilizzando la costante *K* della (1).

Infatti

$$K = \frac{[HI]^2[H_2]}{[H_2][H_2Se]} = \frac{[HI]^2}{[H_2Se]} = K'_1 . K''_2$$

essendo K''_2 la costante della reazione

$$2HI = H_2 + 2I_{solido}.$$

Per le esperienze di Pêlabon si può ritenere che l'acido selenidrico, endotermico al di sotto di 575°, diventa poi esotermico, giacchè la curva che rappresenta la variazione di K'_1 colla temperatura mostra a 575° un massimo ben netto. Questo punto si calcola con buona approssimazione uguagliando a zero la derivata prima della (5). Lo

(1) M = 13170,3 N = 15,53

stesso risultato si ottiene del resto ponendo uguale a zero il secondo membro della (6).

Ma così non si riesce evidentemente ad avere un'idea del significato fisico delle grandezze che determinano il punto di massimo, dato il carattere della (5) e il modo col quale si ricava dalle formole di Gibbs.

Genova — Istituto di chimica generale della R. Università.

Combinazioni dell'uranio con l'idrazina.

Nota di ROBERTO SALVADORI

(Giunta il 12 agosto 1912).

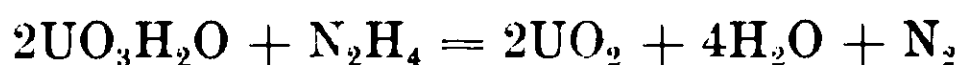
Uranato di idrazina. — Nella comunicazione fatta nei Rend. della Soc. Chim. It. del febbraio u. s. a proposito di perclorato di uranile, avevo accennato al singolare comportamento, a freddo e a caldo, dell'idrato di idrazina sul nitrato di uranile, riserbandomi di riferire più estesamente sui due diversi precipitati che si ottengono.

Tali precipitati si debbono considerare come degli uranati di idrazina, senonchè a freddo si ottiene un composto giallo di composizione costante, corrispondente alla formula $(N_2H_5)_2O \cdot 5UO_38H_2O$, analogo agli uranati alcalini, stabile fino a 100°, alla quale temperatura si decompone perdendo quasi completamente l'azoto.

A caldo, invece, il composto giallo diventa quasi subito giallo-verde e per prolungata ebollizione, definitivamente verde-oliva. Se si raccolgono i prodotti della ebollizione, si trova che insieme al vapore d'acqua passa una certa quantità di azoto. Lo sviluppo dell'azoto è assai lento e sembra arrestarsi quando il rapporto fra l'idrazina e l'uranio, nel precipitato verde, sia $N_2H_4 : U = 2 : 7$.

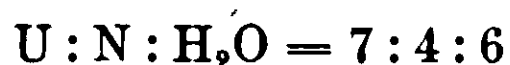
Cosicchè il precipitato che si ottiene dal nitrato di uranio e idrato di idrazina a caldo non ha una composizione costante che dopo prolungata ebollizione.

Il precipitato si scioglie completamente nell'acido ossalico, il che vuol dire che la riduzione non arriva all'ossido uranoso ma si arresta al UO_2. La reazione perciò consiste in una scissione parziale dell'uranato, in una anidrificazione dell'acido uranico e nella riduzione di questo a biossido di uranio:

$$2UO_3H_2O + N_2H_4 = 2UO_2 + 4H_2O + N_2$$

Difatti il rapporto fra l'uranio, l'azoto e l'acqua nel composto ottenuto a freddo è:

$$U : N : H_2O = 5 : 4 : 8$$

nel composto ottenuto a caldo è:

$$U : N : H_2O = 7 : 4 : 6$$

Il composto giallo ottenuto a freddo, contiene il 3,20 % di azoto e la perdita di peso a 100° è del 17,98 %; mentre il composto ottenuto a caldo contiene il 2,48 % di azoto e la sua perdita a 100° è del 6,54 % solamente.

La riduzione quindi dell'uranato di idrazina sembra tendere verso un limite, che sarebbe segnato dalla mescolanza di uranato con UO_2 nelle proporzioni volute dalla espressione $(N_2H_5)_2O5UO_36H_2O . UO_2$.

Il precipitato giallo che si ottiene a freddo è voluminoso e gelatinoso, si lascia difficilmente lavare, mentre quello ottenuto per ebollizione si raccoglie quasi subito al fondo e si può lavare con discreta facilità. Ho osservato però che non appena per i ripetuti lavaggi, sparisce la reazione alcalina dell'eccesso di idrazina, il precipitato tende a passare attraverso il filtro, mentre, finchè l'idrato di idrazina è presente, anche in piccolissima quantità, tale tendenza non si manifesta.

L'idrato di idrazina avrebbe perciò un'azione analoga a quella del cloruro ammonico, con questo vantaggio, che in una determinazione quantitativa dell'uranio, la calcinazione, in presenza di cloruro ammonico, è causa di perdite per la facilità con cui volatilizza il cloruro di uranio, mentre tale inconveniente non si verifica con l'idrato di idrazina.

Dati analitici.

Precipitazione a freddo. — Tre grammi di nitrato di uranio purissimo furono sciolti in circa 100 di acqua e addizionati di una soluzione al 50 % di idrato di idrazina fino a reazione notevolmente alcalina.

Si lasciò riposare il precipitato giallo così ottenuto, per circa dodici ore, in un bicchiere a calice decantando in seguito il liquido alcalino soprastante. I successivi lavaggi, con acqua, furono ripetuti di 12 in 12 ore decantando sempre il liquido, finchè la reazione alcalina non era più avvertibile. Il precipitato fu da ultimo raccolto

entro un crogiolo Gook e, dopo averlo steso su di un vetro d'orologio, fu tenuto sul cloruro di calcio fino a peso costante.

Si ottenne così una polvere gialla finissima apparentemente amorfa che all'analisi diede i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1706 di sostanza diedero gr, 0,1406 di U_3O_8 e gr. 0,5646 di sostanza diedero cc. 14,50 di azoto a 0° e 760 mm.

II. Gr. 0,2806 di sostanza diedero cc. 7,11 di azoto a 0° e 760 mm.

Al I l'azoto fu determinato col metodo di Dumas e al II col metodo di Rimini.

	Trovato	Calcolato: $(N_2H_5)_2O . 5UO_3 . 8H_2O$
U	I 70,00	69,20
N	I 3,21 ; II 3,18	3,24

In altre due determinazioni di uranio si trovò: una volta 69,45; un'altra 69,60.

A 100° la perdita di peso è del 17,98 %; ora, se si calcola la perdita di peso dovuta al composto $(N_2H_5)_2O . 5UO_3 . 8H_2O$, non solo per le otto molecole di acqua, ma anche per l'azoto e le cinque molecole d'acqua dovute alla decomposizione dell'idrazina, si ottiene

$$(8H_2O + 4N + 5H_2O) = \% \ (8,34 + 3,24 + 5,22) = 16,81 \ \%$$

di perdita, valore che si accorda sufficientemente col trovato.

Precipitazione a caldo. — Tre grammi di nitrato di uranio purissimo furono sciolti in circa 100 cc. di acqua, addizionati con idrato di idrazina fino a reazione nettamente alcalina e fatti bollire per circa 20 minuti.

Il precipitato verde così ottenuto, dopo ripetuti lavaggi, con acqua calda e poi con acqua fredda, fu raccolto su di un filtro e lasciato sul cloruro di calcio.

Gr. 0,1481 di sostanza diedero gr. 0,1313 di U_3O_8 e gr. 0,1701 di sostanza diedero cc. 3,61 di azoto a 0° e 760 mm.

	Trovato	Calcolato: $(N_2H_5)_2O.5UO_3.6H_2O.2UO_2$
U	75,10	74,90
N	2,66	2,51

Che durante l'ebollizione si sviluppi azoto, fu verificato mediante l'apparecchio di Schlösing, scacciando l'aria col vapore d'acqua prima di introdurre nel palloncino il precipitato chiuso nell' imbuto soprastante.

Rosso d'uranio idrazinico. — Il Kohlscütter nel suo interessante

lavoro sulla natura del rosso di uranio ([1]) aveva dimostrato che la preparazione e l'esistenza di un tale composto erano legate alla reazione dell'acido solfidrico sull'acido uranico, poichè questo viene ridotto dall'acido solfidrico in un ambiente alcalino, neutro o leggermante acido, per es. in soluzione acetica, ma non viene menomamente alterato se l'acido uranico è in presenza di un acido forte.

Ora se invece di acido uranico si prende un uranato in presenza di un eccesso di solfato o di nitrato di uranile, una corrente di acido solfidrico determina la formazione di un composto $5UO_3 . 2R_2O ... H_2S_2$ che si potrebbe considerare come la sostanza madre del rosso di uranio, poichè tale sostanza ha una forte tendenza di addizionare quantunque in forma labile, un'altro residuo alcalino R e trasformarsi perciò nel vero e proprio rosso d'uranio $5UO_3 . 2R_2O . RHS_2$, dove R può essere indifferentemente ammoniaca, un metallo alcalino oppure alcalino-terroso.

Fra i metalli pesanti fu tentato, dal Kohlschütter, di ottenere, per doppia trasformazione, il composto con l'argento, senza però ottenerne il derivato, poichè si precipita dell'argento metallico, si mette in libertà dello zolfo, acido solfidrico, ecc. in altri termini si ha la decomposizione di tutta la molecola.

Per la qual cosa l'esistenza del rosso d'uranio, non solo è legata alla impedita azione riducente dell'acido solfidrico sul UO_3 per effetto dell'ambiente acido, ma anche dipende dalla natura della base R.

Nel caso dell'uranato di idrazina, da me più sopra descritto, osserviamo che esso è costituito da $5UO_3 . 2(N_2H_5)O ...$ e per essere trosformato nel rosso d'uranio non dovrebbe subire altro che l'azione dell'acido solfidrico in un ambiente acido; perciò si poteva prevedere l'esistenza del rosso d'uranio di idrazina, semprechè l'azione riducente di questa unita a quella dell'acido solfidrico non fossero di ostacolo. Del resto la stabilità e il comportamento del solfuro di idrazina confortavano al tentativo ([2]).

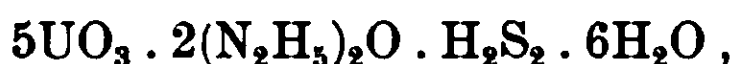
Ho constatato anch'io che se si fa reagire l'acido solfidrico sull'uranato di idrazina in presenza di un eccesso di questa, si ottiene direttamente un precipitato nero che non diventa in nessun modo rosso come fa il composto ammonico. Ma se l'uranato di idrazina è in

([1]) Ann. *314* p. 311; 1901.
([2]) F. Ephraim u. H. Piotrowski, B. D. Ch. Ges. 392, 1911

presenza di un eccesso di nitrato o di solfato di uranile, con l'acido solfidrico si ottiene un precipitato giallo arancio, il quale, dopo l'eliminazione dell'eccesso di idrogeno solforato con una corrente di ossigino, dà, con l'idrato di-idrazina aggiunto fino a reazione alcalina il rosso d'uranio idrazinico di colore rosso-vermiglio. Si può allora scaldare a bagnomaria senza che avvenga decomposizione alcuna, e il sale così ottenuto, levigato ripetutamente con solfuro di carbonio per togliere l'eccesso di zolfo, lavato poi con alcool, etere e acqua, si può seccare a 100°.

La decomposizione avviene poco dopo i 100°, con sviluppo di acido solforico, azoto e formazione di ossido di uranio.

Lasciato esposto all'aria, il rosso d'uranio idrazinico che ha la seguente composizione $5UO_3 . 2(N_2H_5)_2O . N_2H_5HS_24H_2O$ perde lentamente ma con maggior facilità del corrispondente sale ammonico, la molecola instabile di idrazina assorbendo due molecole di acqua e si trasforma nel composto fondamentale del rosso uranico:

$$5UO_3 . 2(N_2H_5)_2O . H_2S_2 . 6H_2O ,$$

il quale può addizionare con grande facilità una molecola di ammoniaca colorandosi in rosso sangue.

Del resto il rosso d'uranio idrazinico si può ottenerlo assai facilmente dal rosso d'uranio ammonico, trattando questo con idrato di idrazina, evaporandone l'eccesso e l'ammoniaca a bagnomaria.

Lo sviluppo di ammoniaca incomincia già a freddo e la sostituzione dell'idrazina all'ammoniaca è completa.

Dati analitici.

Gr. 5 di nitrato di uranile furono sciolti in 100 cc. di acqua e si aggiunse dell'idrato di idrazina fino a reazione decisamente alcalina; si acidificò in seguito leggermente con acido nitrico e si sottopose il precipitato giallo in sospensione all'azione dell'acido solfidrico in corrente piuttosto energica. Il precipitato da giallo passò al rosso arancio, (in qualche caso si ebbe una colorazione cioccolatta in principio, che spariva insistendo nell'azione dell'acido solfidrico). Mantenendo sempre la temperatura ordinaria si scacciò tutto l'acido solfidrico con una corrente di ossigeno.

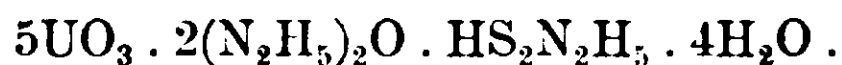
Una parte di questo precipitato fu raccolta entro un crogiolo di alundum, assai conveniente per i successivi lavaggi con solfuro di

carbonio, e una parte si trasformò in rosso d'uranio idrazinico per aggiunta di un eccesso di idrato di idrazina. Durante l'aggiunta di questa si scaldò leggermente a bagnomaria e si agitò continuamente il liquido. In qualche caso, col riscaldamento si osservò una parziale riduzione e la precipitazione di un composto violetto assai analogo a quello che si ottiene esponendo al sole l'acetato di uranio. Probabilmente in questi casi non tutto l'acido solfidrico era stato scacciato.

Il precipitato rosso arancio che sembra essere la forma più stabile corrisponde alla composizione $5UO_3 . 2(N_2H_5)_2O . H_2S_2 . 6H_2O$.

	trovato		calcolato
U	67,70	67,40	67,20
N	6,71	6,24	6,31
S	3,47	3,64	3,61

Il composto rosso-vermiglio seccato a 100° corrisponde a

$$5UO_3 . 2(N_2H_5)_2O . HS_2N_2H_5 . 4H_2O .$$

	trovato			calcolato
	I	II	III	
U	67,60	—	—	67,50
N	8,46	8,16	7,63	7,94
S	3,52	—	—	3,62

In I e II l'azoto fu determinato col metodo di Dumas e in III col metodo di Rimini.

Dal rosso d'uranio idrazinico sono passato con molta facilità ad altri derivati dei metalli pesanti ancora non preparati. Così trattando il composto idrazinico con solfato di magnesio oppure di cobalto, di nichel, di manganese, di zinco o di cadmio si ottengono i corrispondenti derivati che sono tutti colorati più o meno in rosso cupo.

Coi solfati di alluminio e di uranile a causa della loro acidità, si ha la stessa reazione di un acido forte, vale a dire si sviluppa dell'acido solfidrico e si separa dello zolfo.

Col solfato di rame si ottiene la riduzione del sale rameico con abbondante sviluppo di azoto pure essendo la soluzione acida.

Col cloruro mercurico anche per ebollizione non si sviluppa azoto, in presenza di potassa si ha la reazione di Rimini.

Firenze — R. Istit. Tecn. Galilei — Agosto 1912.

Osservazioni circa l'azione del fluore in natura [1]

Nota di U. ALVISI

(*Giunta il 5 ottobre 1912*)

Il fluore nei vegetali e negli animali. — È noto che il fluore entra a far parte degli organismi animali e vegetali [2].

Il presentarsi sempre in tenuissime quantità non sposta la necessità della sua presenza.

In qualche trattato, anche di pregio, di Chimica Vegetale si considera il fluore nelle piante tra gli elementi *accidentali*. A me questa parola non è mai sembrata esatta, a meno che [3] non le si voglia dare il significato della poca frequenza con cui si presenta l'elemento.

Di accidentale veramente in natura non c'è nulla; le *Calaminarie* non possono vivere senza zinco, nè il *Limulo fangoso* senza rame, ecc

F. Wiesner, dell'Università di Vienna, nel suo classico trattato [4], dice in *riassunto:*

A pag. 180: « Fra gli elementi che s'incontrano più di rado e « in minime quantità, offre il Fl un interesse maggiore; per esso si

(1) Gazz. Chim. It. Anno XLII. Parte I.

(2) « In quantità relativamente molto piccole esiste pure combinato in « molti minerali (Meunier con le sue esperienze recenti di sintesi minera- « logiche dimostra in modo evidente l'importanza del Fluore come agente « mineralizzatore. Compt. rend., t. CXI, 509), in alcune acque minerali e « negli organismi animali e vegetali. È costituente normale ed essenziale « delle ossa (Berzelius, 1812), e si riscontra poi nello smalto dei denti, nelle « uova (principalmente nel tuorlo), nel latte, nel sangue, nell'urina (tracce), « nel cervello, nelle ceneri di molte piante. Anzi pare accertato ch'esso « abbia un importante ufficio fisiologico, perchè mentre da una parte dalle ri- « cerche di Nicklès (Compt. rend. XLIII), Horsford (Annalen, t. 146), Tam- « mann (Annali di chim. e farm. 1898, II, 201) ed altri, risulta ch'esso è « sparso in tutti gli organi animali, dall'altra Salm. Horstmar (Pog. Ann., « t. 114) non potè portare a completo sviluppo i piselli e l'orzo senza Fluore, « e secondo Marchand esso tenderebbe a sparire nel rachitismo ».

P. Spica. Chimica Medico-Farmaceutica e Tossicologia. Voi. I Chim. In. pag. 152 — Feltre — Tip. Castaldi, 1896

(3) Come evidentemente nel bellissimo trattato del Soave — Chimica Vegetale e Agraria — Parte I. La Chimica delle piante. Un. Tip. Ed. Torinese, 1911.

(4) Elementi di Botanica Scientifica. Trad. italiana fatta sull'ultima edizione originale dal Prof. R. F. Solla. Vol. I. Anatomia e Fisiologia delle Piante — Casa Editrice F. Vallardi, 1890.

« spiega come si trovino le combinazioni del Fl nelle ossa e nei « denti degli animali; fluoruro di silice (*sic*) ed altre combinazioni « fluoriche vennero trovate nelle Graminacee e negli Equiseti, nel « Rosmarino e negli organi di vegetazione del Lycopodium compla- « natum ».

A me interessava intanto riconstatare il Fluore in quei materiali, in cui gli A. l'hanno trovato e per esperimento ho scelto il frumento e i denti umani (350 gr.).

L'impressione che ho ricevuta leggendo le note precedenti è intanto questa che, analiticamente parlando, il fluore si è *sempre* ricercato come HFl e come $SiFl_4$ coi soliti sistemi (attacco sulla lastra di vetro e opacamento della goccia d'acqua messa sulla lastra sovrapposta ai vapori ottenuti dalle ceneri del materiale, trattate con H_2SO_4 conc.), che purtroppo non c'è altro mezzo, non dando il fluore e i suoi composti reazioni cromatiche specifiche, e che questa ricerca non può essere che difficilmente quantitativa. Io ammiro intanto lo Zalesky che ha potuto dosare il Fluore nelle ossa fino alla 2ª cifra decimale: 0,23 — 0,30 %.

Tutti gli analisti hanno operato le loro ricerche sulle ceneri ed anch'io ho fatto così, ma si deve pensare che per aver reazione sensibile del fluore o dei suoi composti non ho potuto mai lavorare se non partendo da almeno 5 Kg. di:

a) frumento in erba;

b) frumento appena spigato;

c) frumento maturo appena raccolto;

e sempre con pianta intera (radici, fusto, foglie ed eventualmente frutto), perchè a me interessava la constatazione del fluore, non la specificazione botanica della sua localizzazione, specie trattandosi di tracce.

L'incenerimento richiese speciali cautele. È difficilissimo il trattamento delle ceneri con H_2SO_4, dal punto di vista pratico, per lo schiumeggiamento, reazione violenta, ecc.

A questo saggio quel che ha dato reazione netta è stato il grano maturo; appena sensibile il grano spigato; nulla il grano in erba.

Per i denti, digrassati e calcinati, si operò in crogiuolo di platino con H_2SO_4.

La constatazione qualitativa del fluore risolveva solo una parte

del problema; a me invece interessava di sapere possibilmente sotto quale forma il fluore entrasse nei materiali sperimentati. Così posta la questione è troppo generica; in ogni modo ho preso dieci Kg. di grano maturo (paglia, fusto, frutto), li ho minutamente sminuzzati e poi trattati al bollore con acqua distillata, quanto bastava a ricoprire il materiale, aggiungendo altra acqua se evaporava. Così ho operato per sei ore, dopo di che il liquido concentrato per evaporazione fu trattato, dopo averlo filtrato dalle impurezze, a caldo con cloruro di bario, fino a precipitazione completa. Il precipitato venne raccolto, lavato ed essiccato accuratamente e poi sperimentato per la ricerca del fluore, la quale fu nettamente positiva. In un secondo saggio fu vistosa come $SiFl_4$. Ciò intanto mi autorizzava a credere che nel succo della pianta vi fosse anche un $MSiFl_6$, il quale, passato in soluzione acquosa, precipitava con sale di bario dando il relativo fluosilicato. Ora non è facile stabilire come agisca il fluore nella pianta; a priori, stando ai nostri esperimenti si potrebbe con molto motivo supporre quanto appresso: la *pianta* è **acida**; non è improbabile che tra gli acidi, liberi per un momento, ci sia HFl, il quale poi, venendo a contatto dell'ambiente siliceo e calcareo del terreno, darebbe luogo a ulteriori reazioni.

Ora siccome il fluoruro di calcio è insolubile, e così il fluosilicato di potassio (non escludendo di dare a questa parola: insolubilità un concetto di passaggio (?), poichè siamo in ambiente vitale), non resta che contemplare la presenza del fluosilicato di calcio ($CaSiFl_6$), che si formi per azione dell'acido fluoridrico sul terreno siliceo-calcareo, e che, essendo un po' solubile, venga poi portato in circolo nella pianta [1].

Queste constazioni analitiche mi hanno fatto pensare ad un'applicazione *pratica*. A parte tutto un sistema di concimazione fluorurata (che forma oggetto di un mio lavoro recentissimo, che ha dato luogo alla presa d'un brevetto — agosto 1912) ho proposto all'industria agricola come concime $CaSiFl^6$.

Gli esperimenti fatti in culture di grano erano evidenti e ne feci anche un cenno alla Soc. Chim. Italiana.

Laboratorio Chim. del R. Istituto di Iesi — ottobre, 1912.

[2] Non è escluso che accanto ad esso si possa formare del fluosilicato di sodio: Na_2SiFl_6. La formazione di $CaSiFl_6$ mi apparve già come importante genesi naturale per spiegare la costituzione della roccia del « Picco dei Tre Principi ».

Sul fenilossichetoperinaftindene

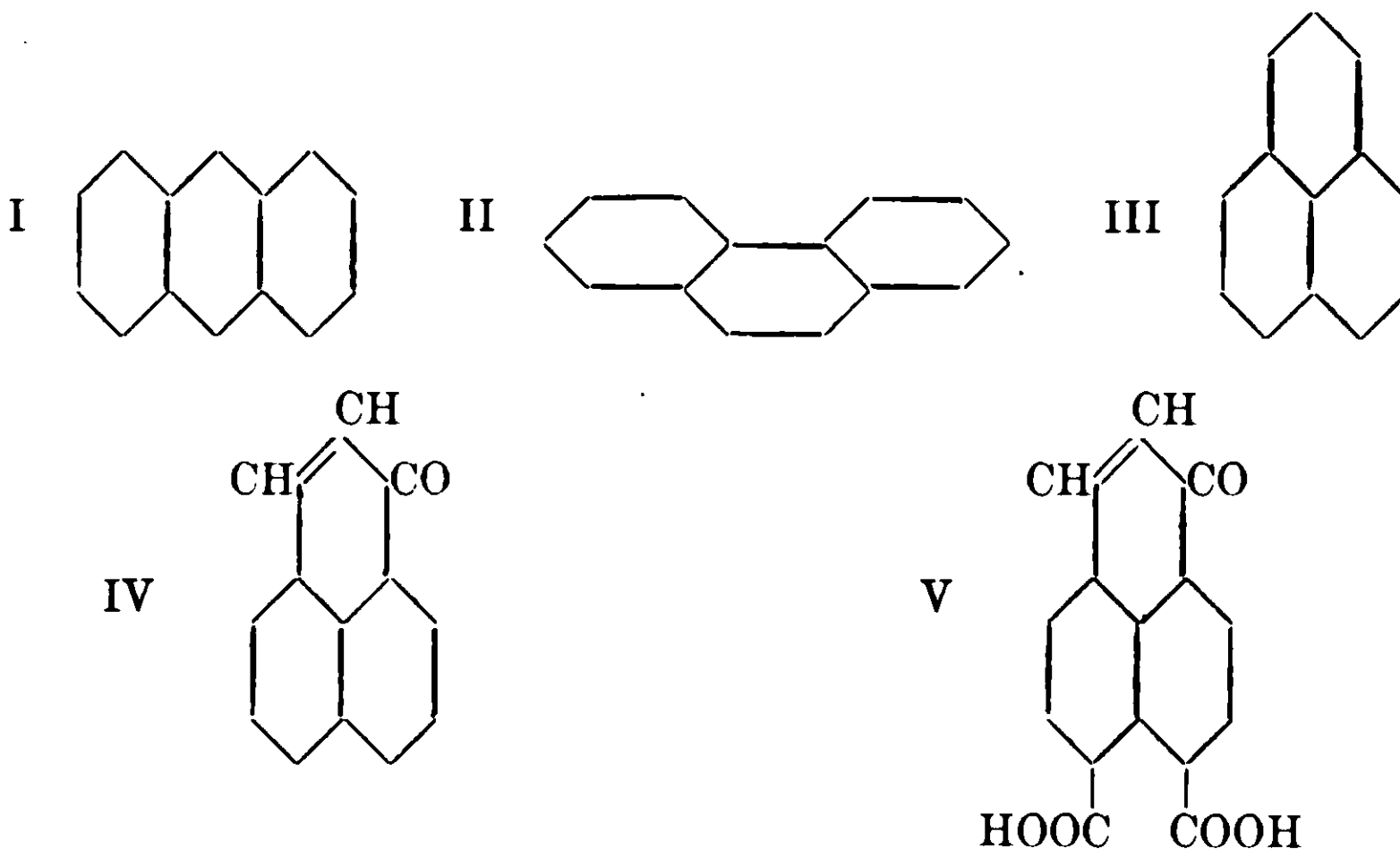
Nota di MARCELLO CESARIS.

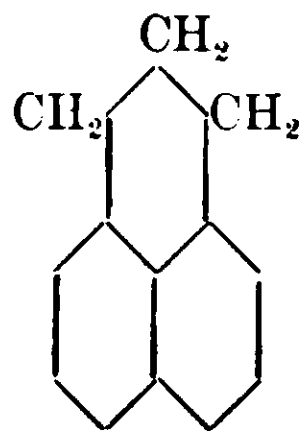
(Giunta il 5 ottobre 1912).

Dei composti a tre nuclei benzenici condensati mentre si conoscono e sono stati largamente studiati numerosissimi derivati dell'antracene (I) e del fenantrene (II), del terzo tipo possibile (III), fino a qualche tempo fa, erano stati descritti soltanto il pirenchetone (IV), l'acido pirenico (V) con alcuni loro derivati, ottenuti per rottura di uno degli anelli del pirene.

I II III

IV V

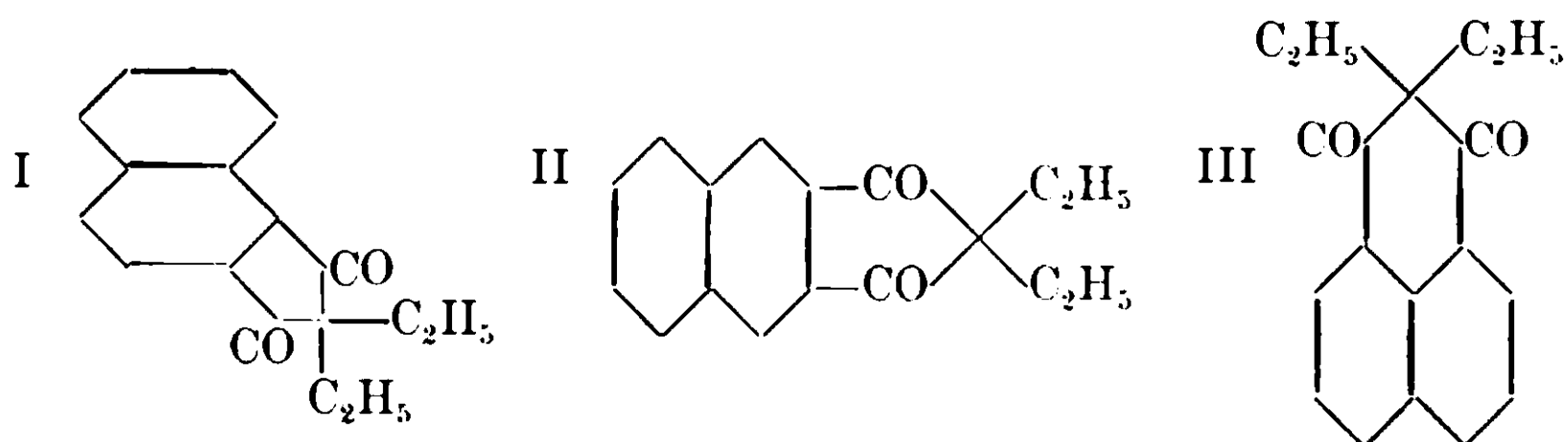
CH CH
CH CO CH CO
HOOC COOH

In tali prodotti il numero degli atomi di carbonio è inferiore di uno a quello dell' antracene o del fenantrene; inoltre uno dei nuclei è idrogenato; sono cioè derivati dell'idrocarburo fondamentale:

CH_2
CH_2 CH_2

Peritrimetilennaftalina

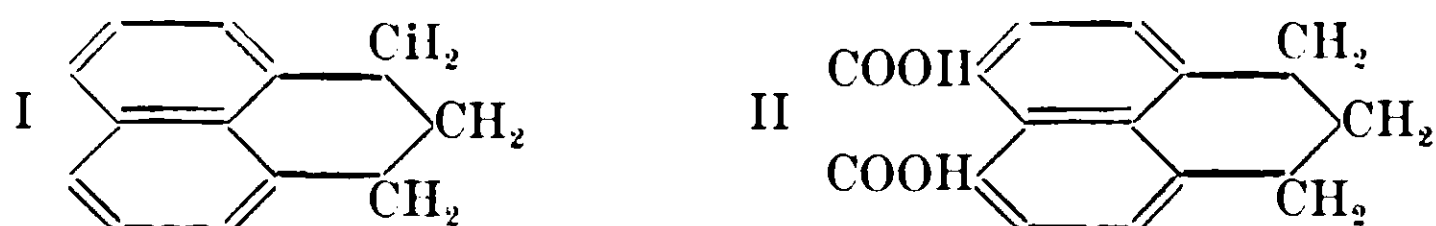
In questi ultimi anni si è cercato da diversi autori di prepararne sinteticamente. Per primo Freund nel 1910 ([1]) per condensa-

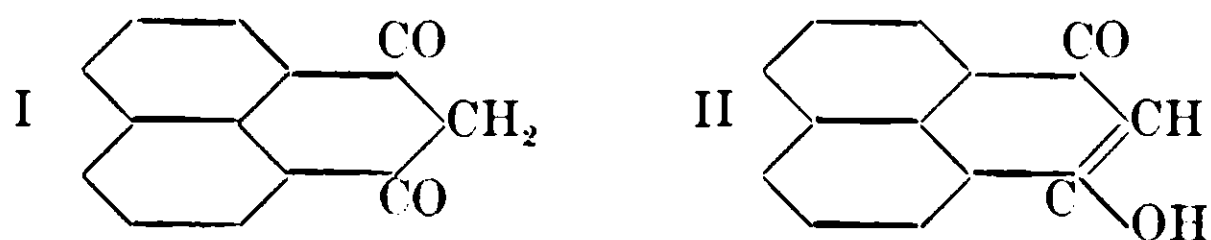
([1]) Ann. 373, 29 (1910).

zione del cloruro di dietilmalonile colla naftalina ottenne una miscela di tre isomeri aventi rispettivamente la costituzione:

I (CO, C_2H_5, CO, C_2H_5) II (—CO, —CO, C_2H_5, C_2H_5) III (C_2H_5, C_2H_5, CO, CO)

che egli denominò 1,2-, 2,3-, 1,8-dietilnaftindandione, per analogia coll'indandione cui possono paragonarsi; benchè nel caso dell'isomero 1,8 l'anello che si chiude sia costituito da sei atomi e non da cinque come nei derivati proprii dell'indene.

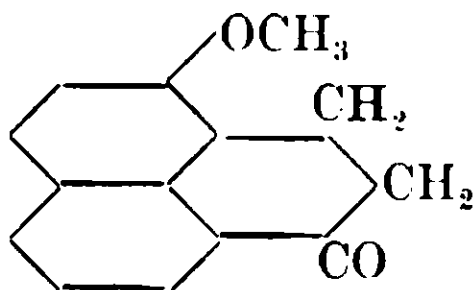
Nello stesso anno Langstein [1] riusciva a preparare l' idrocarburo fondamentale idrogenato sudetto (I) per eliminazione di anidride carbonica dall'acido peritrimetilennaftalico (II), ottenuto a sua volta per riduzione dell'acido pirenico:

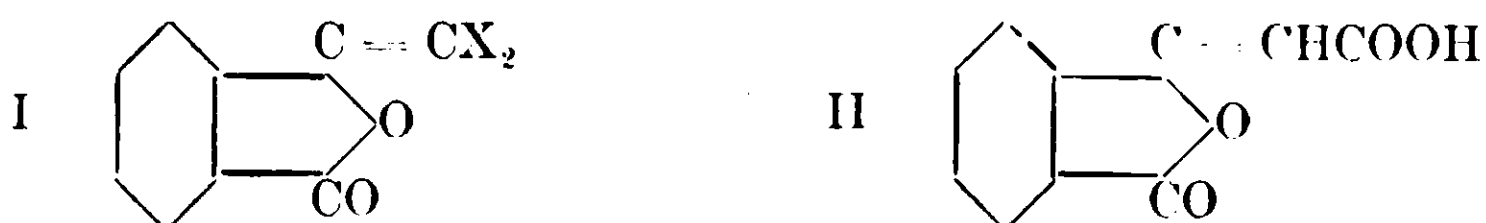
I (CH_2, CH_2, CH_2) II (COOH, COOH, CH_2, CH_2, CH_2)

Senza parlare di tentativi non riusciti di Pauly [2], di Sachs e Brigl [3], lo scorso anno Errera [4], per condensazione dell' anidride naftalica con l'ester malonico, in presenza di cloruro di zinco, ottenne una sostanza che per la composizione ed il comportamento corrisponde al perinaftindandione I o meglio all'ossichetoperinaftindene II poichè i sali e gli esteri cui dà luogo derivano dalla formola chetoenolica, tautomera di quella dichetonica:

I (CO, CH_2, CO) II (CO, CH, C, OH)

E allo stesso tipo di composti appartiene assai probabilmente il prodotto ottenuto da Barger e Starling [5] per disidratazione me-

(1) Mon. 31, 861 (1910).
(2) Ber. 44, 2785 (1911).
(3) Ber. 44, 2091 (1911).
(4) Gazz. 41, I, 190: Gazz. 41 II, 807 (1911).
(5) Chem. Soc. 99, 2030 (1911).

diante anidride fosforica dell'acido metossinaftopropionico, che risponderebbe alla formola di un metossiperinaftidrindone:

$$\text{OCH}_3,\ \text{CH}_2,\ \text{CH}_2,\ \text{CO}$$

Occupandomi anch'io già da qualche tempo di ricerche su questo argomento aveva tentato di arrivare alla sintesi di tali prodotti facendo reagire coll' anidride naftalica l'acido acetico ed i suoi prodotti di sostituzione. Mi basava sull'analogia di comportamento dei derivati bisostituiti in posizione peri della naftalina con quelli in 1,2 del benzene; per la quale l'anidride naftalica avrebbe potuto reagire analogamente alla ftalica che, condensandosi coll'acido acetico e suoi prodotti di sostituzione, dà luogo a derivati bisostituiti della ftalide (I), come p. es. l'acido ftalidacetico (II) [1]:

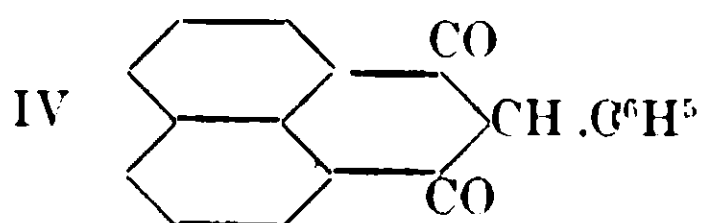
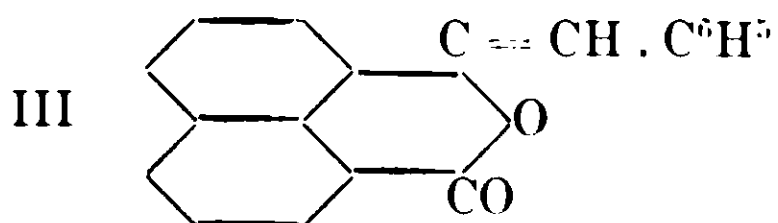
I $\quad C = CX_2,\ O,\ CO \qquad$ II $\quad C = CHCOOH,\ O,\ CO$

i quali poi posseggono la particolarità di isomerizzarsi per azione del metilato sodico in composti riferibili all'idrindene [2]: così, ad esempio, la benzilidenftalide, ottenuta dall'anidride ftalica ed acido fenilacetico, per trasposizione passa al fenildichetoidrindene:

$$C = CH.C^6H^5,\ O,\ CO \longrightarrow CO,\ CH.C^6H^5,\ CO$$

Reagendo coll'acido fenilacetico, l'anidride naftalica poteva dar luogo alla formazione di un prodotto di condensazione analogo alla benzilidenftalide (III), eliminandosi l'acqua a spese dell' ossigeno di uno dei carbonili; oppure anche ad una sostanza con anello tutto formato di atomi di carbonio, se l'ossigeno dell'acqua proveniva da quello anidridico (IV):

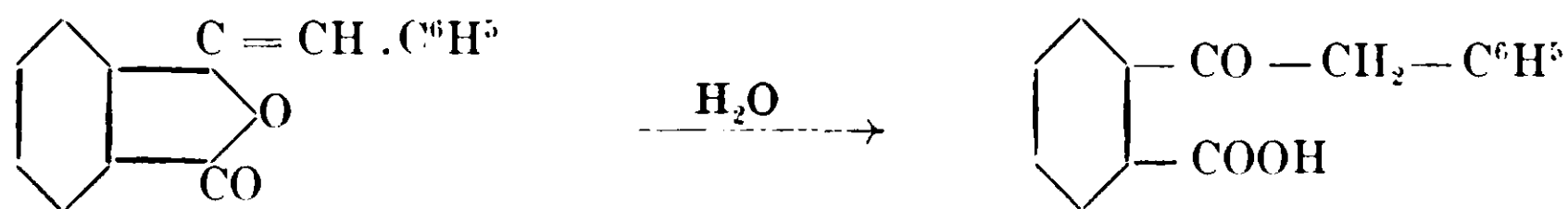
(1) Ber. 10, 1551 (1877); 11, 1017 (1878); Ber. 17, 2527 (1884); Ber. 18 3470, (1885).

(2) Ber. 26, 951 (1893); Ber. 26, 2576; Ber. 28, 1388, (1895).

III [structural formula: naphthalene nucleus with $C = CH . C^6H^5$, O, CO]   IV [structural formula: naphthalene nucleus with CO, $CH . C^6H^5$, CO]

In questo secondo caso sarebbe venuto a formarsi direttamente un derivato a tre nuclei benzenici insieme condensati, riferibile al gruppo del naftindene, senza dover passare per composti intermedi, come nel caso dei derivati del dichetoidrindene.

Nel fatto trovai che la condensazione dell'anidride naftalica coll'acido fenilacetico avviene facilmente in presenza di acetato potassico, con eliminazione di acqua ed anidride carbonica ; le proprietà ed il comportamento chimico della sostanza così ottenuta s'accordano completamente colla seconda formola, e quindi in questa specie di condensazione l'anidride naftalica si comporta diversamente dalla ftalica.

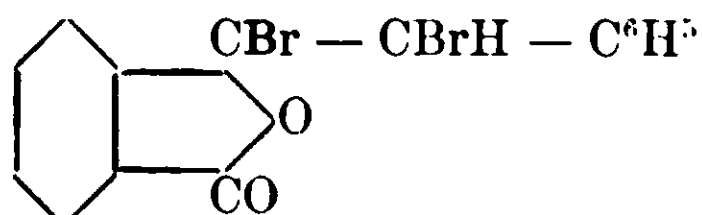
Infatti la benzilidenftalide e i suoi omologhi, che possono considerarsi come lattoni di ossiacidi, non manifestano proprietà acide e quindi non si disciolgono a freddo negli alcali diluiti ; vengono attaccati soltanto da quelli concentrati disciogliendosi, ma dal soluto ottenuto per aggiunta di un acido non riprecipita il composto primitivo inalterato, bensì l'acido derivante dalla fissazione di una molecola di acqua con rottura dell'anello anidridico. Così dalla benzilidenftalide si passa all'acido desossibenzoincarbonico, isomero dell'ossiacido di cui essa è il lattone [1]:

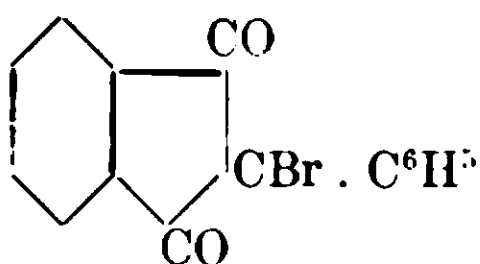
[benzene nucleus with $C = CH . C^6H^5$, O, CO] $\xrightarrow{H_2O}$ [benzene nucleus with $— CO — CH_2 — C^6H^5$ and $— COOH$]

Invece il derivato dell' anidride naftalica da me ottenuto manifesta proprietà acide spiccate, disciogliendosi oltre che negli alcali diluiti e in ammoniaca, anche nei carbonati alcalini a freddo, e dalla soluzione formatasi per aggiunta di un acido riprecipita inalterato. Esso inoltre è assai resistente all'azione degli alcali anche concentrati ; ed anche dopo prolungata ebollizione si decompone soltanto in piccola parte, formando acido benzoico ed acido naftalico. Questa stabilità venne osservata pure da Freund [2] per l' 1,8-dietilnaftindan-

(1) Ber. 17, 2527 (1884).
(2) loc. cit.
(3) Ber. 17, 2527.

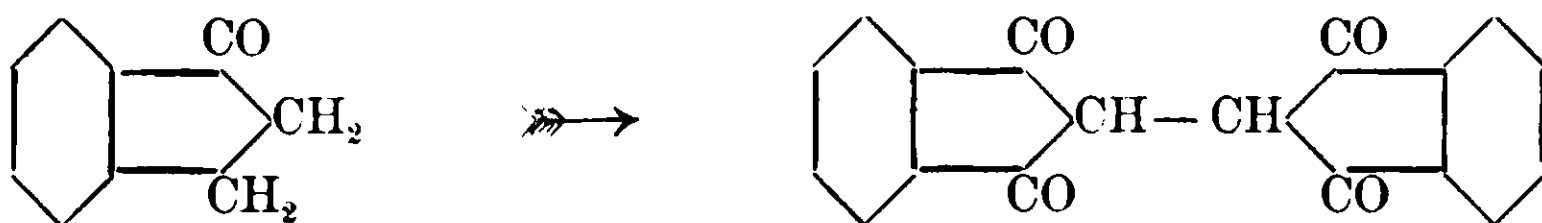
dione che, a differenza degli isomeri in posizione 1,2 e 2,3, non viene quasi intaccato dagli alcali. Il carattere acido è in relazione con la presenza di un idrogeno metinico fra due gruppi chetonici elettronegativi che gli impartiscono la proprietà di venire facilmente sostituito da un atomo di metallo, come in genere si riscontra nei β-dichetoni alifatici e ciclici.

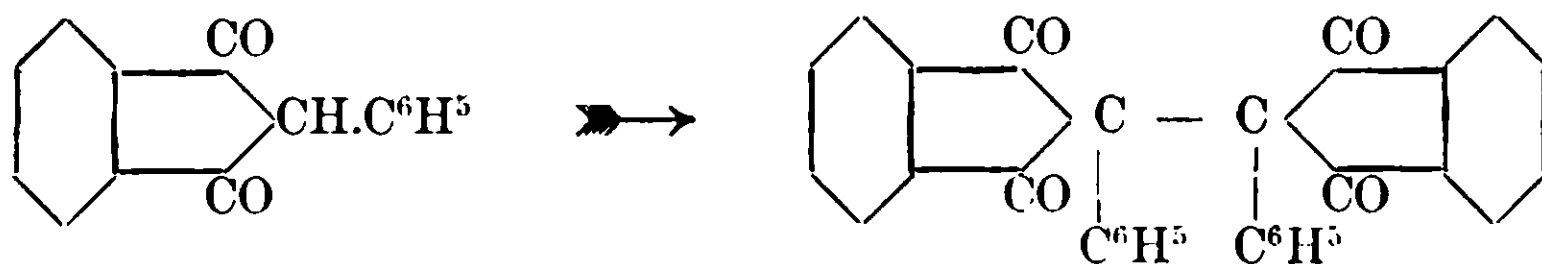
La benzilidenftalide come composto non saturo addiziona con facilità due atomi di bromo per dare il bibromuro [1]:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CBr - CBrH - C^6H^5 \\ \rangle O \\ CO \end{matrix} \right.$$

Nelle stesse condizioni dal derivato naftalico si ottiene invece un prodotto di sostituzione monobromurato, analogamente al fenildichetoidrindene che fornisce il bromoderivato [2]:

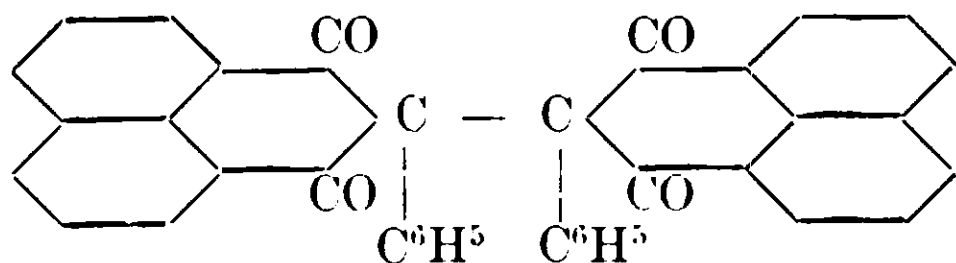
$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ \rangle CBr . C^6H^5 \\ CO \end{matrix} \right.$$

e come in questo l'atomo di bromo è facilmente sostituibile, per esempio col residuo dell'anilina per dare l'anilide corrispondente, altrettanto avviene col mio bromoderivato.

I derivati del tipo dell'idrindene dànno luogo facilmente per ossidazione a dei composti risultanti dall'unione di due molecole eguali con eliminazione di idrogeno: così dal dichetoindrindene si passa al bisdichetoidrindene:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ \rangle CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \right. \longrightarrow C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ \rangle CH - CH \langle \\ CO \end{matrix} \begin{matrix} CO \\ \\ CO \end{matrix} \right\rangle C_6H_4$$

e similmente dal fenildichetoidrindene al bisfenildichetoidrindene [3]:

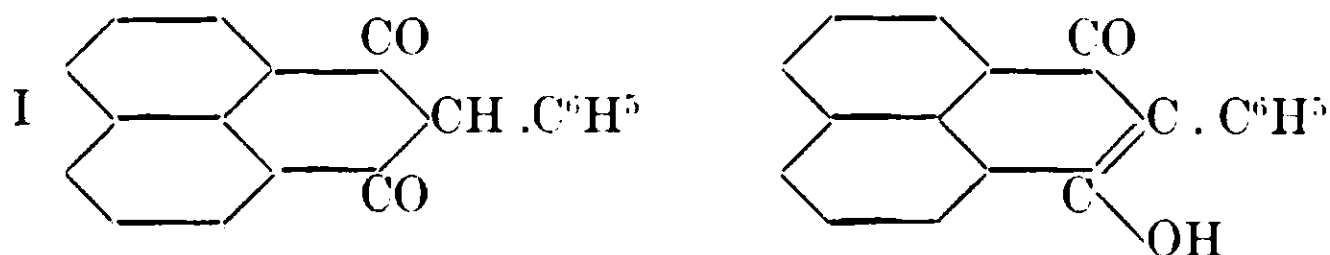
$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ \rangle CH.C^6H^5 \\ CO \end{matrix} \right. \longrightarrow C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ \rangle C - C \langle \\ CO \;\; | \quad\; | \\ C^6H^5 \;\; C^6H^5 \end{matrix} \begin{matrix} CO \\ \\ CO \end{matrix} \right\rangle C_6H_4$$

(1) Ber. 17, 2527 (1884).
(2) Ber. 26, 2579 (1893).
(3) Ber. 26, 2580.

Una condensazione analoga avviene colla mia sostanza per ossidazione con bicromato potassico in soluzione acetica, formandosi un derivato che per la composizione ed il comportamento di sostanza neutra risponde alla formola:

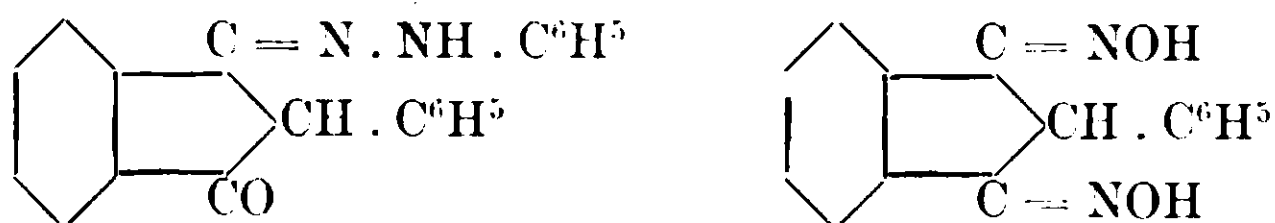
$$C_{10}H_6 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C(C^6H^5) - C(C^6H^5) < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C_{10}H_6$$

Da ultimo, mentre i composti del tipo della benzilidenftalide sono tutti incolori, quello ottenuto dall'anidride naftalica è intensamente colorato in giallo-aranciato e fornisce dei sali alcalini rosso-aranciati, come i sali del dichetoidrindene e composti analoghi che hanno la proprietà di essere fortemente colorati in giallo od in rosso.

In conclusione quindi le proprietà descritte trovano soddisfacente spiegazione nella formula di derivato indandionico, secondo la quale al nuovo corpo spetta la costituzione (I), o piuttosto quella tautomera coll'ossidrile (II) che spiega anche meglio la formazione di un acetilderivato e dei sali:

I $$C_{10}H_6 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > CH . C^6H^5$$

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} CO \\ C \end{matrix} \!\!\gg C . C^6H^5 \qquad (C - OH)$$

e la denominazione di fenilperinaftindandione o rispettivamente di fenilossichetoperinaftindene.

Ora nel fenildichetoidrindene, col quale esso può paragonarsi, la presenza di due chetogruppi è dimostrata dalla formazione di un monoidrazone e di una diossima (¹):

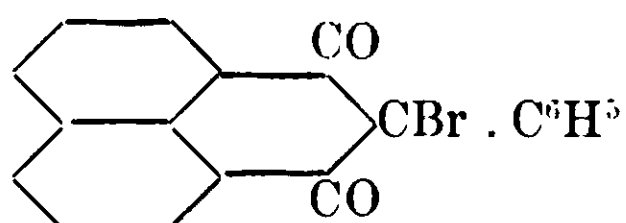
$$C_6H_4 \begin{matrix} C = N . NH . C^6H^5 \\ CO \end{matrix} > CH . C^6H^5 \qquad C_6H_4 \begin{matrix} C = NOH \\ C = NOH \end{matrix} > CH . C^6H^5$$

Per quanto abbia tentato, ed in condizioni diverse, seguendo pure le indicazioni di Errera che dal suo ossichetoperinaftindene preparò un monoidrazone, non mi riuscì di ottenere alcun prodotto di condensazione colla fenilidrazina, coll' idrossilamina o colla semicar-

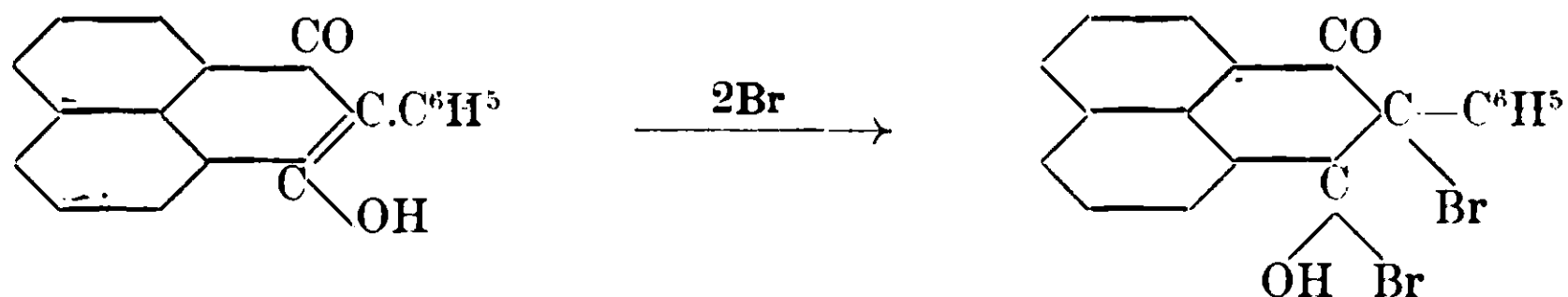
(¹) Ber. 26. 2578 (1893).

bazide. Non credo che questo possa bastare a far sostituire la formola ammessa con altra: a prescindere dal fatto che si conoscono numerosi chetoderivati nei quali non si riesce a mettere in evidenza la funzione chetonica colla fenilidrazina e simili, anche nel campo dei composti a costituzione analoga a questa, Freund non riuscì ad ottenere dal 2, 3-dietilnaftindandione idrazone od ossima.

Particolare interesse presenta il comportamento della sostanza verso il bromo col quale, a seconda delle condizioni in cui avviene la bromurazione, si ottengono prodotti diversi.

Il prodotto finale della bromurazione eseguita in soluto cloroformico, riscaldando leggermente a b. m., è, come ho detto precedentemente, un monobromoderivato al quale spetta la costituzione:

CO
CBr . C^6H^5
CO

Ma poichè la sostanza di partenza, se si attribuisce ad essa la formola enolica, contiene un doppio legame, si può ammettere che in una prima fase della reazione si abbia addizione di due atomi di bromo al doppio legame con formazione di un bibromuro:

CO
C.C^6H^5 —2Br→ CO C—C^6H^5 Br
C OH C OH Br

dal quale poi per eliminazione di una molecola di acido bromidrico si arriva al prodotto monobromurato.

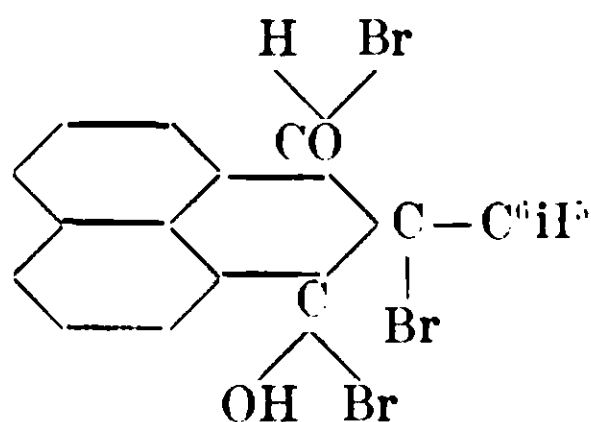
Questa formazione di bibromuri intermedi è ammessa da molti e secondo Kurt H. Meyer (1) sarebbe caratteristica e distintiva per le forme enoliche principalmente, poichè quelle chetoniche, almeno in soluto alcoolico, non reagiscono in genere col bromo. Però, benchè numerose osservazioni accennassero all'esistenza di questi bibromuri, non si riuscì tuttavia ad isolarli. Ora studiando l'azione del bromo sulla nuova sostanza ho potuto constatare che da principio si ha fissazione di bromo senza rapida eliminazione di acido bromidrico, che solo dopo qualche tempo incomincia a riscontrarsi nel liquido. Se il

(1) Ann. 380, 212 (1911).

solvente impiegato è anidro e la soluzione della sostanza piuttosto concentrata, si osserva all'aggiunta del bromo la formazione più o meno rapida di un precipitato cristallino di aghetti rosso-rubini; o quando il liquido è più diluito si separano col riposo degli aghi talora lunghissimi pure rosso-rubini, che raccolti vanno decomponendosi per esposizione all'aria con emissione di fumi di acido bromidrico. La decomposizione è rapidissima in contatto dell'acqua e come risultato si ottiene un prodotto biancastro che esaminato si dimostra non essere altro che il monobromoderivato. Questo mi fece supporre di trovarmi in presenza del prodotto instabile di addizione bibromurato, dal quale, per eliminazione di acido bromidrico, si ottiene quello stabile con un solo atomo di bromo.

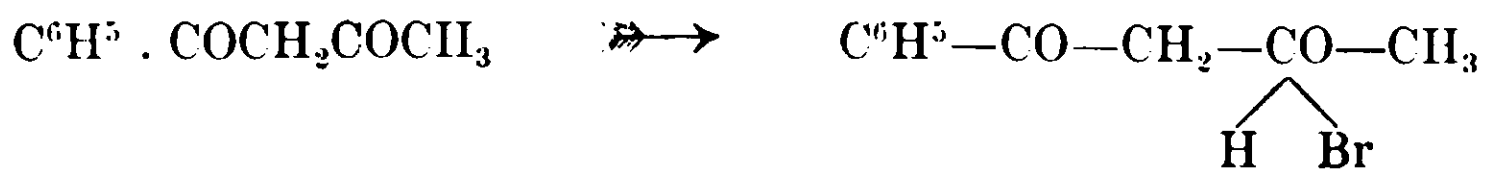
Però, eseguendo una determinazione volumetrica della quantità di acido bromidrico che si mette da esso in libertà in contatto coll'acqua, risultò che si eliminano due molecole di acido bromidrico, anzichè una sola come era da aspettarsi.

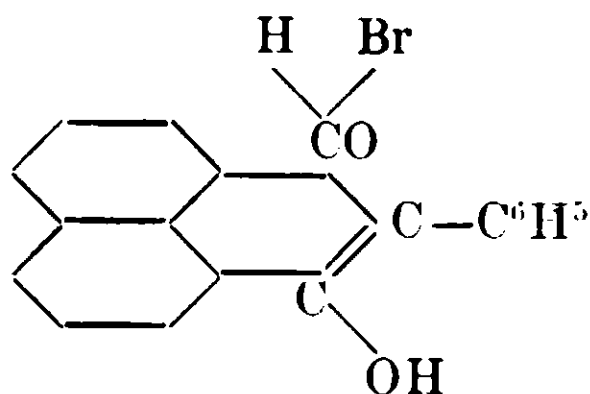
A spiegare questo fatto si poteva supporre che assieme alla fissazione di due atomi di bromo nella posizione del doppio legame, si addizionasse contemporaneamente una molecola di acido bromidrico, derivante da parziale decomposizione del bibromuro prima formatosi, al gruppo chetonico per dare il sale di ossonio, ottenendosi così un composto instabile:

H Br
CO
C—C^6H^5
C Br
OH Br

dal quale per eliminazione di due molecole di acido bromidrico si formerebbe il monobromoderivato. Per verificare l'esattezza di questa supposizione ho provato a far reagire suil'ossichetoderivato, sciolto in cloroformio anidro, l'acido bromidrico gassoso secco; ed infatti in queste condizioni si ottiene un prodotto instabile d'addizione, analogo al precedente, che già all'aria elimina una molecola di acido bromidrico per ridare la sostanza di partenza. Un prodotto simile venne pure ottenuto da Kurt Meyer [1] per azione dell'acido bromidrico o anche

(1) Ann. 380, 215 (1911).

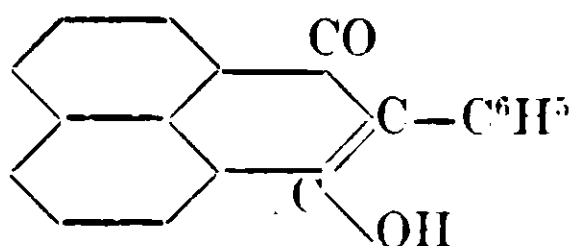
del bromo sulla soluzione del benzoilacetone in solfuro di carbonio, che l'autore considera quale un bromidrato d'ossonio:

$$C^6H^5 . COCH_2COCH_3 \longrightarrow C^6H^5—CO—CH_2—CO(HBr)—CH_3$$

Non è improbabile che anche nel mio caso si tratti della formazione di un sale simile:

$$C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} CO(H)(Br) \\ C(OH) \end{matrix} \rangle C—C^6H^5$$

che spiegherebbe così la formazione del tribromoderivato di cui sopra ho parlato.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione dell'acido fenilacetico sull'anidride naftalica Fenilossichetoperinaftindene.

$$C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} CO \\ C(OH) \end{matrix} \rangle C—C^6H^5$$

Le due sostanze si mettono a reagire, impiegando all'incirca le proporzioni date da Gabriel e Michael per la preparazione della benzilidenftalide, e seguendo le indicazioni fornite dai due autori. In un palloncino, riscaldato a bagno di lega e munito di semplice tubo ascendente come refrigerante, s'introducono ad esempio gr. 5 di anidride naftalica, grammi 4 di acido fenilacetico, gr. 2 di acetato potassico fuso, polverizzati e intimamente mescolati. Innalzando a poco a poco la temperatura, verso i 130° la massa, parzialmente fluida, incomincia ad assumere sul contorno una tinta giallo-rossastra, che va poi aumentando sinchè dopo qualche tempo di riscaldamento, fra 220-230°, diviene pastosa, di color rosso-bruno cupo, alquanto spumeggiante. La reazione è accompagnata da eliminazione di acqua, che si condensa in goccioline nel tubo ascendente e conviene allontanare per agevolare l'operazione; insieme si svolge in abbondanza dell'anidride

carbonica la quale si può raccogliere con dispositivo opportuno ed identificare. Sulle pareti del palloncino sublimano spesso dei cristalli gialli, riconosciuti in seguito per anidride naftalica che in piccola parte sfugge sempre alla reazione. Si prosegue nel riscaldamento alla stessa temperatura (230°) per circa due ore, indi si lascia raffreddare. La massa solida bruno-rossastra ottenuta si estrae dapprima, dopo averla triturata in mortaio, con acqua bollente; indi si riprende con acqua leggermente ammoniacale, oppure con idrato alcalino diluito, che fornisce un soluto intensamente colorato in rosso-aranciato e lascia un piccolo residuo bruno-sporco. Il liquido alcalino, acidificato, fornisce da principio un intorbidamento lattiginoso giallo, che rapidamente si trasforma in abbondante precipitato fioccoso; le acque madri acide e quelle di lavaggio, come pure quelle primitive di estrazione del prodotto greggio, lasciano deporre col riposo dei prodotti, parte cristallizzati parte amorfi, fusibili fra 250-265°, che purificati convenientemente per cristallizzazione si dimostrano costituiti per la massima parte da acido naftalico. Il residuo dell'operazione insolubile negli alcali risulta di piccole quantità di prodotti che non si riesce a purificare e ad identificare. Il prodotto principale, precipitato dai suoi soluti alcalini, è sempre accompagnato da piccole quantità di acido naftalico; il metodo più conveniente per purificarlo da quest'ultimo consiste nel farne la soluzione in alcali e precipitare questa all'ebollizione con un acido, filtrando subito e lavando ripetutamente con acqua bollente. In tal modo l'acido naftalico, che per quanto poco è solubile nell'acqua calda, passa nelle acque madri mentre la sostanza rossa che è molto meno solubile rimane sul filtro, e, ripetendo il trattamento, può aversi facilmente pura. Si termina di purificarla per cristallizzazione dall'alcool concentrato caldo, in cui è facilmente solubile e dal quale si separa per raffreddamento sotto forma di pagliette brillanti iridescenti di color giallo-aranciato, che fondono a 218° senza decomposizione in un liquido rosso. Oltrechè nell'alcool è più o meno facilmente solubile nei diversi solventi organici, come alcool metilico, amilico, cloroformio, benzene (dal quale cristallizza assai bene in ciuffi di aghetti), toluene ligroina, (poco solubile), etere di petrolio (quasi insolubile). Anche precipitato cogli acidi dai suoi soluti alcalini bollenti, assume talvolta aspetto cristallino visibile ad occhio nudo e specialmente al microscopio. Si scioglie nell'acido solforico concen-

trato colorandolo in giallo intenso senza fluorescenza. Manifesta, come si è detto, carattere decisamente acido sciogliendosi già a freddo nei carbonati alcalini; le soluzioni ottenute sono fortemente colorate in giallo-aranciato e, per aggiunta di un acido, lasciano riprecipitare la sostanza primitiva inalterata.

Il prodotto venne analizzato da principio, cristallizzandolo da diversi solventi e disseccandolo semplicemente nel vuoto: ma poichè trattiene fortemente il solvente fornendo risultati troppo elevati per il carbonio e l'idrogeno, si dovette in seguito riscaldare per qualche ora la sostanza nella stufa a temperature diverse secondo il solvente impiegato.

I. Sostanza gr. 0,1732 ; CO_2 gr. 0,5323 ; H_2O gr. 0,0759
II. » » 0,1972 ; CO_2 » 0,6049 ; H_2O » 0,0855
III. » » 0,2144 ; CO_2 » 0,6604 ; H_2O » 0,0894

	Trovato %			Calcolato per $C_{19}H_{12}O_2$	
	I	II	III		
C	83,82	83,70	84,01	C	83,82
H	4,90	4,85	4,67	H	4,41

Peso molecolare. — Si è tentata una determinazione del peso molecolare per via crioscopica, impiegando come solvente l'acido acetico, ma poichè la sostanza a temperatura ordinaria vi si discioglie stentatamente, ci si è dovuti limitare ad un'unica concentrazione. Ecco il risultato ottenuto:

Solvente	concentrazione	abbassamento	peso mol.
gr. 12,6795	0,37	0°,064	225

Per $C_{19}H_{12}O_2$ si calcola P. M. = 272.

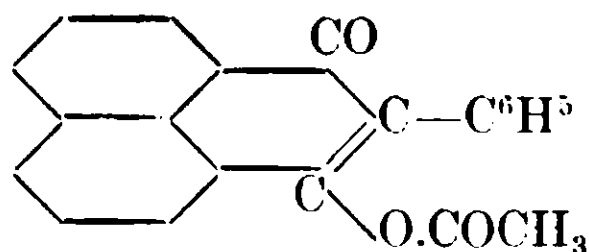
Ho pure cercato di stabilire il peso molecolare per via chimica, determinando la quantità d'alcali occorrente per la salificazione, e cioè sciogliendo il prodotto in un eccesso di NaOH $N/_{10}$ e valutando l'eccesso di questo con H_2SO_4 $N/_{10}$ aggiunto sino ad incipiente intorbidamento, poichè gl'indicatori non servono per l'intensa colorazione del liquido.

Sostanza gr. 0,2002 disciolti in 50 cmc. di NaOH $N/_{10}$; acido $N/_{10}$ impiegato per la retrovalutazione cmc. 42,45 ; consumati di soda cmc. 7,55 contenenti gr. 0,0303 di NaOH. Ammettendo la formazione di un sale monometallico si ricava per la sostanza un peso molecolare di 264.

Azione della fenilidrazina. — Per constatare la presenza di gruppi

chetonici nella nuova sostanza, essa venne messa a reagire colla fenilidrazina in presenza di acetato sodico, operando in soluzione alcoolica. Anche per prolungato riscaldamento, dal liquido per concentrazione si ottiene null'altro che il prodotto primitivo inalterato a p. f. 218°; nemmeno per ebollizione con fenilidrazina in eccesso e senza solvente, e in altre condizioni ancora, si riuscì ad ottenere un prodotto di condensazione. Analogamente coll'idrossilamina, operando in liquido fortemente alcalino ed eccesso di reattivo, colla semicarbazide la sostanza non reagisce e dal liquido gli acidi riprecipitano completamente la sostanza inalterata.

Acetilderivato.

CO
C—C^6H^5
C
O.$COCH_3$

Si prepara riscaldando in apparecchio a ricadere la sostanza con eccesso di anidride acetica, facendo bollire per circa un'ora. Per raffreddamento la massa solidifica in un aggregato cristallino; si tratta tutto con etere ed il soluto etereo si estrae ripetutamente con soluzione diluita di carbonato sodico sino ad eliminazione completa dell'anidride acetica.

Evaporato il solvente il residuo cristallino, lavato con acqua, si purifica per cristallizzazione dall'alcool, dal quale si ottiene sotto forma di aghi di color giallo intenso; riscaldato fonde fra 172-175° senza decomposizione. Fatto bollire con potassa alcoolica si saponifica, e dal liquido acidificato riprecipita la sostanza giallo-aranciata di partenza.

Sostanza gr. 0,2572: CO_2 gr. 0,7571; H_2O gr. 0,1075.

Trovato %		Calcolato per $C_{19}H_{11}O_2$ ($COCH_3$)	
C 80,28	H 4,68	C 80,25	H 4,45

Azione del bromo sul fenilossichetoperinaftindene.

L'azione del bromo sulla nuova sostanza, come si è detto precedentemente, conduce a risultati diversi secondo le condizioni in cui si esperimenta, ottenendosi un prodotto complesso d'addizione instabile se si fa uso di solventi neutri anidri come cloroformio, etere di petrolio, ed invece un prodotto stabile di sostituzione se si impiega

un solvente, come l'alcool che contenga dell'acqua. Quest'ultimo composto si può poi ottenere per decomposizione del precedente per azione dell'acqua.

a) *Bromurazione in cloroformio anidro.* — Si discioglie la sostanza in quantità sufficiente di cloroformio anidro ed alla soluzione ottenuta si aggiunge in una volta sola un eccesso di bromo, (circa 5 atomi) disciolto in poco cloroformio, lasciando a sè il recipiente chiuso munito di valvola ad acido solforico per impedire l'accesso dell'umidità. Se la soluzione era satura a freddo della sostanza, precipita immediatamente un prodotto cristallizzato in fini aghetti di color rosso-rubino, la cui quantità va lentamente crescendo in capo a qualche tempo. Se la soluzione cloroformica era invece alquanto diluita nulla si produce all'aggiunta del bromo; però per riposo del liquido si separano lentamente cristalli identici ai precedenti, costituiti da aghi sottili rosso-rubini che raggiungono anche la lunghezza di 5 cm. Sia in un caso che nell'altro si può constatare nel liquido cloroformico la presenza di acido bromidrico libero. Se si tenta di raccogliere ed isolare la sostanza ottenuta, essa appena in contatto dell'aria si appanna coprendosi alla superficie d'un velo grigio, poi bianco, nel mentre si svolgono dei fumi di acido bromidrico; dopo qualche tempo gli aghi rossi si sono trasformati negli aghetti biancogiallastri del prodotto bromurato stabile. La decomposizione, che è già abbastanza rapida anche nell'aria secca, lo è assai di più in presenza d'acqua. Adoperando soluzioni di carbonato sodico si ha la medesima trasformazione, ma poi il liquido si colora in rosso-aranciato e la sostanza va disciogliendosi per un'azione ulteriore dell'alcali sul bromoderivato stabile, come vedremo più avanti.

Dalle acque madri cloroformiche non può ricavarsi ulteriore quantità del prodotto d'addizione poichè, per evaporazione spontanea e tanto più per distillazione, esso va decomponendosi con eliminazione di acido bromidrico, e come residuo si ha il bromoderivato stabile commisto però sempre a certa quantità della sostanza primitiva che rimane inalterata anche usando un eccesso di bromo.

Riscaldato in un tubicino chiuso questo prodotto instabile incomincia a fornire una porzione liquida a 125° e fonde a 150° con decomposizione e rigonfiamento.

Data la impossibilità di raccogliere e conservare il prodotto per la sua pronta alterabilità, si ricorse per eseguirne in qualche modo

l'analisi alla decomposizione del medesimo coll'acqua e al dosaggio dell'acido bromidrico messo in libertà, che in essa si discioglie. A questo scopo la massa cristallina rossa si getta su di un filtro e per liberarla dalle acque madri che contengono acido bromidrico e molto bromo, la si lava rapidamente con molto etere di petrolio anidro, in cui è quasi insolubile, sinchè questo passa incoloro, si lascia evaporare il solvente ed il residuo si introduce in un matraccino a tappo smerigliato contenente acqua distillata e precedentemente pesato. Si facilita la decomposizione agitando di quando in quando; il giorno appresso si determina l'acido bromidrico messo in libertà con soluzione di $AgNO_3$ $^N/_{10}$ aggiunto in eccesso, e titolando l'eccesso di questo con soluzione $^N/_{10}$ di KSCN.

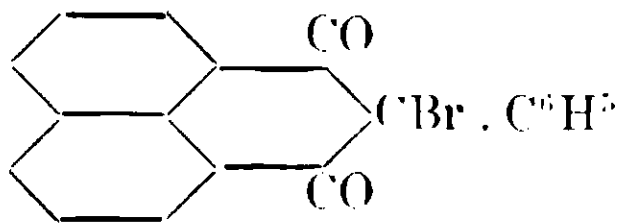
In una prima determinazione si ebbe questo risultato: Sostanza gr. 0,4232: $AgNO_3$ impiegato cmc. 19 corrispondenti a gr. 0,1538 di HBr messo in liberta.

Calc. per $C_{19}H_{12}O_2Br_2$. HBr : HBr = 31,57; Trovato °/₀ HBr = 36,43.

Siccome il lavaggio della sostanza, data la sua instabilità, non può prolungarsi troppo, non si riesce ad eliminare completamente il bromo libero che inquina la massa cristallina e viene da questa trattenuto, e disciogliendosi poi nell'acqua, che infatti si colora in giallo intenso, va ad aumentare la quantità di acido bromidrico trovata nella titolazione che risulta troppo elevata. Perciò in una successiva analisi per ottenere risultati più precisi, la sostanza da analizzare si ripartì in due matraccini, determinando in uno di essi il bromo libero e nell'altro complessivamente il bromo e l'acido bromidrico, detraendo poi dal risultato la quantità trovata di bromo libero. Così si ebbe: sostanza gr. 0,6916 hanno fornito gr. 0,2234 (cifra corretta) di acido bromidrico.

Trovato °/₀ HBr = 32,30.

b) *Azione del bromo in solventi non anidri. — Bromofenildichetoperinaftindene.*

CO
CBr . C^6H^5
CO

Diversamente agisce il bromo se la sostanza si discioglie in solventi contenenti dell'acqua; se questa è in piccola quantità come nel cloroformio o nell'etere, si forma sempre in proporzioni variabili il

prodotto d'addizione instabile, che però va decomponendosi lentamente quando si evapori o si distilli il solvente trasformandosi nel derivato stabile. Se la bromurazione si compie a caldo, a b. m., si ha sviluppo regolare di acido bromidrico che però incomincia solo dopo qualche tempo, in relazione alla quantità maggiore o minore di acqua presente. Il prodotto stabile rappresenta quindi il prodotto ultimo della bromurazione eseguita in presenza d'acqua od a caldo. Il liquido rosso ottenuto, contenente l'eccesso di bromo, o si svapora a secco, o meglio si lava dapprima rapidamente e ripetutamente con soluzione diluita di carbonato sodico che asporta l'eccesso di bromo, l'acido bromidrico, ed inoltre quella porzione di sostanza primitiva che rimane sempre in parte inalterata. Eliminato per distillazione il solvente, si riprende il residuo bianco-giallastro con benzolo, nel quale è facilmente solubile e dai quale per concentrazione opportuna si ottiene cristallizzato in aghetti bianchi, appena tendenti al paglierino, duri, che dopo poche ulteriori cristallizzazioni fondono a **198°** senza decomposizione. Per lento riposo invece di aghi si ottengono dei prismi rombici corti e grossi. Il miglior modo di purificare la sostanza consiste nel prepararne un soluto saturo a caldo in benzolo e precipitarla per aggiunta di etere di petrolio; si ottiene così in cristallini minuti che dopo un secondo trattamento simile si cristallizzano dal benzolo. Il prodotto è pure facilmente solubile in cloroformio, etere, assai poco in etere di petrolio; in alcool è facilmente solubile all'ebollizione e da esso cristallizza bene in lunghi aghi, ma prolungando l'ebollizione si determina una decomposizione e nel liquido alcoolico, che va diventando rosso, si può constatare la presenza di acido bromidrico. Nell'acqua è affatto insolubile.

I. Sostanza gr. 0,3082 hanno fornito gr. 0,1600 di AgBr.

II. Sostanza gr. 0,3869 hanno fornito gr. 0,2073 di AgBr.

Calc. per $C_{19}H_{11}O_2Br$: Br = 22,79 ; Trovato %: I Br = 22,10 ; II 22,81.

É difficile ottenere un prodotto perfettamente bianco, poichè per esposizione all'aria e specialmente alla luce ingiallisce lievemente alla superficie.

Anilide. — Se si tratta il bromoderivato con un eccesso di anilina, esso vi si discioglie già a freddo, e più agevolmente riscaldando. Facendo bollire per qualche tempo il soluto, esso si colora in rosso-bruno intenso; si getta poi nell'acqua acidulata con acido cloridrico agitando fortemente; in questo modo l'anilina si discioglie trasfor-

mandosi nel cloridrato e dal liquido si separa una polvere giallo-bruna che raccolta su filtro e lavata con acqua calda si fa cristallizzare dall'alcool concentrato nel quale è poco solubile; conviene impiegare del carbone animale per accelerare la purificazione. Oppure si può trattare il liquido della reazione con etere che discioglie l'anilina e lascia indietro per la massima parte l'anilide, che poi lavata con acqua acidulata si cristallizza dall'alcool bollente; per raffreddamento si separa in pagliuzze brillanti di un color giallo-oro tendente al verdastro. Il prodotto puro inizia la fusione a 225° e fonde completamente a 227°.

Sostanza gr. 0,3042 fornirono cmc. 10 di N a 754 mm. e 20°.

Calcolato per $C_{19}H_{11}O_2 . NHC_6H_5$:N = 3,85; Trovato °/₀ N = 3,71.

Azione degli alcali sul monobromoderivato. — Il monobromoderivato rappresenta un prodotto stabile rispetto al prodotto di addizione maggiormente bromurato che si forma nei solventi anidri, e che in quello si trasforma per decomposizione all'aria e all'umidità. Però anch'esso perde con una certa facilità il suo atomo di bromo per azione di diversi reagenti; già s'è visto che reagisce facilmente con l'anilina dando il relativo prodotto di sostituzione. Quando venga trattato con la soluzione di un alcali diluito a freddo, non mostra di disciogliervisi e rimane inalterato, avendo perduto le proprietà acide che invece manifesta spiccatamente la sostanza di partenza. Però dopo qualche tempo, e specialmente se la soluzione è alquanto concentrata ovvero se si riscalda a b. m., il liquido si colora in giallo intenso che va diventando man mano rosso-aranciato, nel mentre si va in esso constatando la presenza del bromo ionico. A freddo dopo qualche giorno di riposo, agitando spesso e triturando finamente la massa, a caldo dopo poche ore, si ha soluzione completa e dal liquido alcalino gli acidi precipitano una sostanza amorfa, fioccosa, giallo-aranciata, che cristallizzata dall'alcool ovvero dal benzolo si presenta, almeno apparentemente coll'aspetto, cogli stessi caratteri ed anche col medesimo punto di fusione (circa 215°) del prodotto principale. Commisto ad essa trovasi una certà quantità di acido benzoico che insieme si ottiene nella reazione, per liberarla dal quale conviene anche qui operare la precipitazione cogli acidi del liquido alcalino bollente e lavare il precipitato con acqua calda. Un comportamento analogo, con l'eliminazione del bromo sotto forma di acido bromidrico, lo si osserva anche con altri reagenti; così il bromoderivato si discioglie a freddo nell'acido solforico concentrato dando prima un soluto incoloro, che

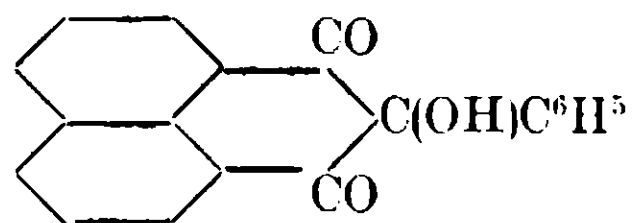
poi dopo qualche tempo diventa giallo aranciato mentre si avvertono dei fumi bianchi di acido bromidrico; se si versa la soluzione in molta acqua, precipita una sostanza fioccosa aranciata simile a quella ottenuta cogli alcali; però in genere si formano anche degli altri prodotti. Ho detto ancora che il bromoderivato per lunga ebollizione con alcool finisce per decomporsi, eliminando l'atomo di bromo; se il liquido si porta a secchezza ed il residuo si riprende con soluzione di carbonato sodico, se l'ebollizione fu sufficiente tutto vi si discioglie e pure qui gli acidi dal soluto alcalino precipitano una sostanza affine alle precedenti.

Di tutti questi diversi prodotti che si possono preparare dal bromoderivato per decomposizione ed eliminazione del bromo, fra i quali ve ne sono di quelli insolubili negli alcali, finora non ho sottoposto ad analisi che la sostanza ottenuta per azione degli alcali, allo scopo di constatare se malgrado l'identità del punto di fusione e la somiglianza dei caratteri si trattasse eventualmente di un prodotto diverso.

Sostanza gr. 0,1572; CO_2 gr. 0,4894 ; H_2O gr. 0,0731,

Calc. per $C_{19}H_{12}O_2$:C=83,82; H=4,14. Trov. °/₀ C=83,94; H=4,65.

Si tratta quindi del fenilossichetoperinaftindene, e l'atomo di bromo non viene sostituito dall'ossidrile, come poteva supporsi, con formazione di un ossiderivato della formola:

CO
C(OH)C^6H^5
CO

c) *Azione dell'acido bromidrico sul fenilossichetoperinaftindene*

Si discioglie la sostanza nella minor quantità di cloroformio anidro e si fa passare nella soluzione una corrente di acido bromidrico secco, mantenendo il recipiente alla temperatura ordinaria mediante acqua fredda. Dopo qualche tempo il liquido incomincia ad intorbidarsi e si separano degli aghetti rosso-rubini la cui quantità va crescendo poco a poco. Quando la soluzione è satura di acido bromidrico, si lascia in riposo, indi si raccoglie la massa cristallina su filtro, lavando rapidamente con etere di petrolio per asportare le acque madri, ed evaporato il solvente tosto si analizza col metodo seguito per il prodotto d'addizione col bromo. La nuova sostanza è instabile al pari di quest'ultimo: all'aria e più rapidamente in contatto

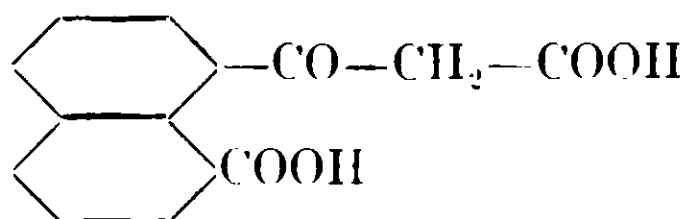
dell'acqua elimina dell'acido bromidrico, trasformandosi in una massa amorfa giallo-aranciata, che non è altro che il prodotto di partenza. In tubicino chiuso, si ha verso 90° un principio di fusione che va man mano progredendo, sinchè verso 210° si ha fusione completa in un liquido rosso-bruno.

Sostanza gr. 0,1491 ; $AgNO_3$ $^N/_{10}$ impiegato cmc. 4,3 corrispondenti a gr. 0,0349 di acido bromidrico.

Calc. per $C_{10}H_{12}O_2$. HBr:HBr = 22,95 Trov. $^0/_0$ HBr = 23,11.

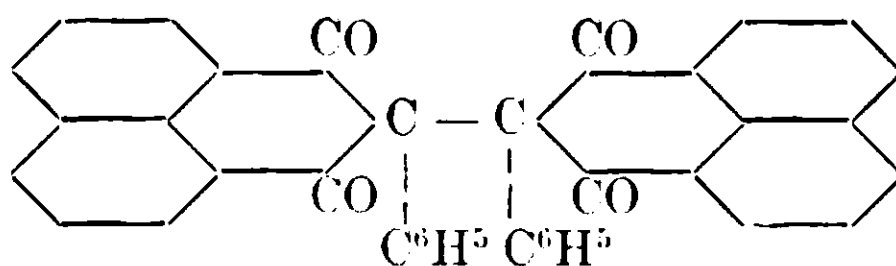
Ossidazione con permanganato potassico del fenilossichetoperinaftindene.

Il fenilossichetoperinaftindene viene facilmente attaccato dagli agenti ossidanti ; già a freddo il permanganato potassico in soluzione alcalina lo attacca piuttosto profondamente. Si discioglie il prodotto in carbonato sodico in modo che il liquido abbia nettamente reazione alcalina, indi si aggiunge a freddo una soluzione diluita di $KMnO_4$ sino a colorazione rosea permanente. Filtrando dall'ossido di manganese separatosi ed acidificando, si forma un abbondante precipitato fioccoso, in parte cristallino, che si raccoglie e lava. Indi si fa cristallizzare dall'alcool concentrato dal quale per raffreddamento si ottiene una massa di aghetti bianchi che ricristallizzati, alle proprietà ed al punto di fusione dimostrano di esser costituiti da acido naftalico. Dalle acque madri di questo, riunite e concentrate, si depone in capo a qualche tempo un'altra sostanza cristallizzata che si riesce facilmente ad identificare per acido benzoico. L'acido naftalico forma la parte di gran lunga maggiore del prodotto di ossidazione. Nelle condizioni descritte l'azione del permanganato conduce alla scissione della molecola in due parti ; nella speranza di ottenere qualche prodotto intermedio per semplice rottura del doppio legame con formazione ad es. di un acido della formula

$$C_{10}H_6\begin{cases}-CO-CH_2-COOH\\ -COOH\end{cases}$$

che servisse anche di appoggio alla costituzione ammessa per l'ossichetoderivato, si ripeterono le esperienze impiegando quantità minori di permanganato e misurate. La colorazione rosea di quest'ultimo permane già prima che si siano consumati due atomi di ossigeno ; operando rapidamente ed aggiungendo il $KMnO_4$ in quantità di circa la metà quella occorrente, accanto ai due acidi sopra ricor-

dati, ma in misura sempre assai scarsa e non costantemente, trovasi un terzo prodotto di natura acida anch'esso, il quale essendo assai solubile in alcool viene a trovarsi nelle acque madri degli altri due, quando vengano concentrate fortemente. Esso si ottiene dall'alcool diluito in aghetti bianchi i quali fondono circa a 200-202°. Come carattere presenta quello di sciogliersi nell'acido solforico con colorazione gialla che in capo a qualche tempo passa al rosso-violaceo intenso. Formandosi in quantità sempre esigue non è stato possibile analizzarlo.

Ossidazione con bicromato potassico.
Bisfenildichetoperinaftiodene.

CO CO
C — C
CO | | CO
C^6H^5 C^6H^5

Migliori risultati del permanganato di potassio fornisce l'impiego del bicromato di potassio: allo scopo si discioglie la sostanza in piccola quantità di acido acetico e vi si aggiunge il bicromato nelle proporzioni di circa g. 0,4 di questo per gr. 1 di sostanza, disciolto esso pure in acido acetico; indi si riscalda adagio portando il liquido a leggiera ebollizione che si mantiene per breve tempo. Già dopo pochi minuti comincia a separarsi una polvere gialla, d'aspetto granulare la cui quantità va poi accrescendosi alquanto lasciando a sè il liquido per alcune ore. In seguito si raccoglie il precipitato su filtro, lavando da principio con acido acetico, poi a lungo con acqua; il residuo, che è sempre colorato in giallo, disseccato fonde a 230°, incominciando a 223° a liquefarsi.

La purificazione del nuovo prodotto non è agevole per la mancanza di solventi adatti; infatti è pochissimo solubile in alcool, acido acetico, quasi affatto in etere di petrolio, e da essi si separa sotto forma granulare, malamente cristallizzato; si scioglie molto più facilmente in cloroformio ed in benzolo, il quale ultimo è il più indicato per la purificazione. Da principio conviene ricorrere ad estrazioni a caldo con molto alcool facendo bollire molto tempo; indi a precipitazioni con etere di petrolio del soluto benzenico saturo allo scopo di eliminare in massima parte le impurezze che impartiscono

la tinta gialla alla sostanza e che non possono asportarsi per trattamento anche all'ebollizione con soluzioni alcaline.

Dal benzolo, addizionato di un po' d'etere di petrolio, si ottiene col riposo una polvere minutamente cristallina di un bianco leggermente paglierino; in tubicino per riscaldamento fonde verso i 235-236^0 con decomposizione e sviluppo gassoso. Si discioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rosso-aranciata intensa; versando dopo qualche tempo in acqua si separa una sostanza fioccosa aranciata, dalla quale con gli alcali diluiti si estrae un prodotto precipitabile cogli acidi, e che cristallizzato dall'alcool fonde a 215-216^0. Probabilmente qui si tratta ancora dell' ossichetoderivato, però accanto ad esso si trova del prodotto inalterato, e, pare, anche piccole quantità di un altro prodotto insolubile esso pure negli alcali.

Questo derivato di ossidazione ha il carattere di sostanza neutra non disciogliendosi negli alcali nemmeno per riscaldamento; tale comportamento, nonchè il modo di formazione ed i dati analitici, si accordano bene colla formola assegnatagli.

Sostanza gr. 0,2057; CO_2 gr.0,6356; H_2O gr.0,0773.

Calc. per $C_{38}H_{22}O_4$: C=84,13; H=4,06. Trov. %, C=84,27; H=4,21.

Continuerò questo studio.

Pavia — Istituto di Chimica generale dell' Università. Settembre 1912.

Analisi termica di miscele binarie di nitriti alcalini con altri sali degli stessi metalli.

Nota di D. MENEGHINI.

(Giunta il 10 luglio 1912).

Nella presente nota vengono riferiti i risultati della analisi termica di miscele binarie di nitriti alcalini con nitrati e con alogenuri dei corrispondenti metalli. Il metodo sperimentale fu quello solitamente seguito; si impiegò cioè per la misura delle temperature una coppia termoelettrica platino, platino-rodio con un galvanometro Siemens e Halske, osservando le curve di raffreddamento con letture di 10 in 10 secondi.

I. — Nitrito potassico e nitrato potassico.

La corrispondente coppia di sali sodici era già stata studiata da me assieme al prof. Bruni [1], e si era trovato che essi danno due serie di cristalli misti che si distruggono a bassa temperatura e che esiste una lacuna di miscibilità allo stato solido.

Mi parve ora interessante di studiare anche il comportamento dei due corrispondenti sali potassici, per avere una conferma della tendenza alla formazione di cristalli misti fra nitrati e nitriti. Ciò tanto più che pei sali potassici, al contrario che pei sali sodici, il nitrito fonde a temperatura notevolmente più alta del nitrato.

Una difficoltà che non potei superare fu quella di ottenere del nitrito potassico puro, difficoltà molto maggiore che pei sali sodici. Il prodotto migliore che potei avere proveniva dalla Ditta C. Erba, era in cristalli minuti e non conteneva che 89,03 % di KNO_2. Però il residuo non era che nitrato con lievissime traccie di cloruro ed il prodotto era completamente neutro. Potei trovare in commercio dei prodotti contenenti una percentuale maggiore di nitrito (fino al 93 %) ma essi erano allora fortemente alcalini per idrato libero.

Le miscele vennero tutte preparate col nitrito suindicato, introducendo la correzione necessaria per il nitrato contenuto. Il nitrito limite sopradetto fondeva a 424°.

Il nitrato potassico impiegato era purissimo Kahlbaum, e fondeva a 336°, in buon accordo coi valori ottenuti dai più recenti autori [2].

I risultati avuti coll'analisi termica sono i seguenti:

(1) Gazzetta Chimica Italiana XL, 682 (1911).
(2) Landolt-Börnsteiu. Physik. Chem. Tabellen. III ediz.. pag. 279.

Fig. 1.

% in peso di KNO_3

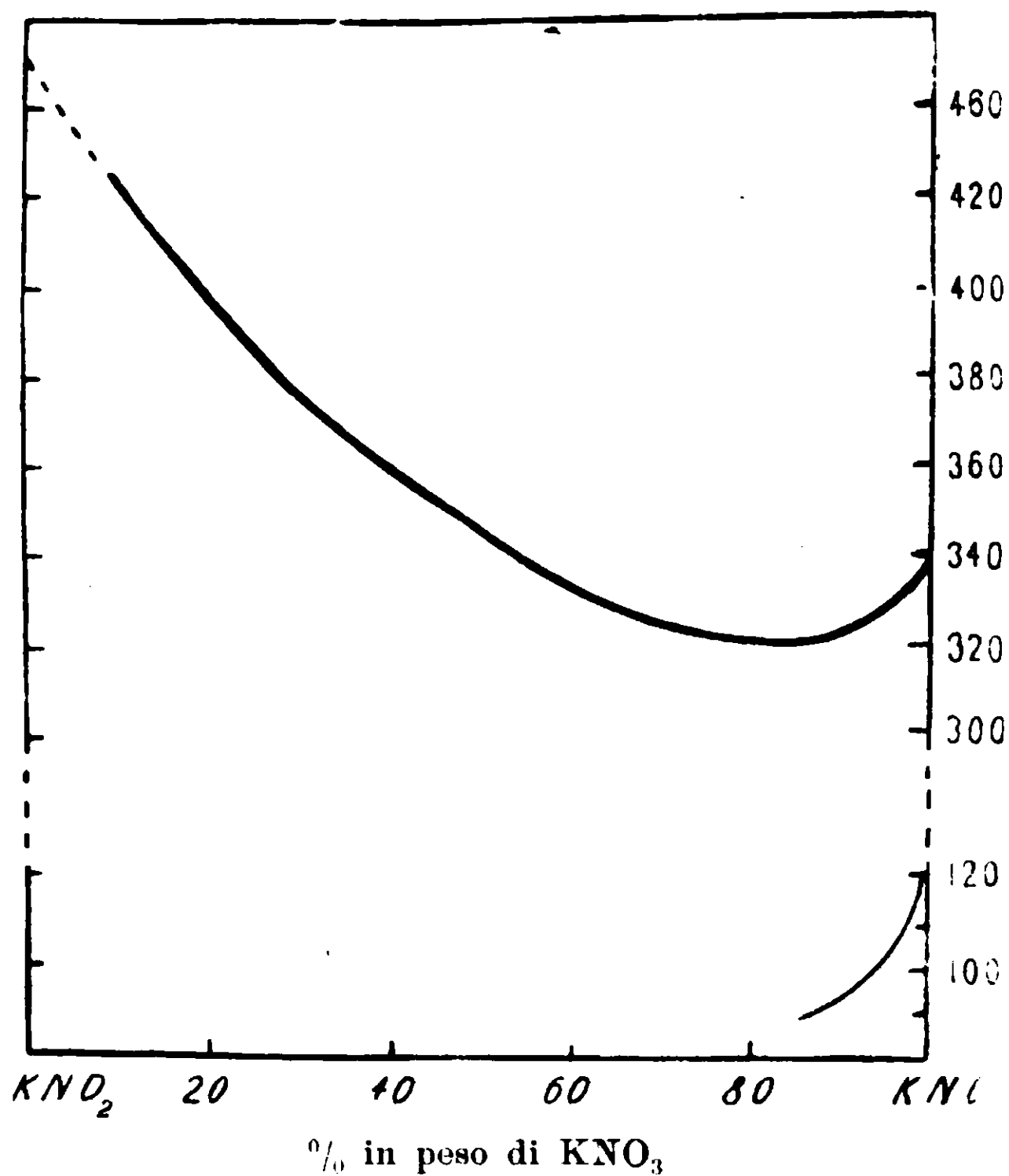



TABELLA I.

KNO_2 — KNO_3

N.°	KNO_2 % in peso in 100 p.	KNO_3 di sostanza	Temperatura in cui si inizia la cristallizzazione	Temperatura di trasformazione
1.	89.03	10,97	424° —	—
2.	82,5	17,5	413° —	—
3.	73,9	26,1	398°,5	—
4.	65,0	35,0	383°,5	—
5.	44,5	55,5	354° —	—
6.	26,1	73,9	328° —	—
7.	19,7	80,3	321°,5	—
8.	17,5	82,5	320°,5	—
9.	15,0	85,0	320° —	(90°,?)
10.	11,5	88,5	320° —	91°,5
11.	6,5	93,5	321° —	98°,—
12.	2,5	97,5	330° —	110° —
13.	—	100,00	336° —	120° —

Si vede che la parte realizzabile del diagramma di solidificazione (fig. 1) è costituita da una curva continua con un minimo al 12-15 $^0/_0$ di KNO_2, corrispondente cioè alla deposizione di una sola specie di cristalli misti. Dalle singole curve di raffreddamento non si riesce a percepire nettamente la fine della deposizione dei cristalli misti, e nemmeno mi fu possibile ripetere ciò che fu fatto pei sali sodici e cioè l'analisi dei primi cristalli separati e ciò per la troppo rapida decomponibilità della miscela fusa.

Il punto di fusione del nitrito potassico puro, dedotto per estrapolazione dovrebbe essere compreso fra il 440° e 450°.

Anche il punto di trasformazione viene abbassato notevolmente dall'aggiunta di nitrito, come risulta dall'ultima colonna; la temperatura di trasformazione non si può più seguire esattamente oltre 11,5 $^0/_0$ di KNO_2. Ciò dimostra che il nitrito entra in cristalli misti anche nella forma β (rombica) del nitrato. Anche qui però non è possibile avvertire termicamente la fine della trasformazione e quindi non resta fissato il limite della composizione di questi cristalli misti β. Le temperature indicate sono approssimative, poichè per la loro determinazione il metodo termico è meno esatto del dilatometrico, e tanto più osservando la curva discendente, come facevo io, si hanno valori inferiori ai reali. Il valore avuto da me per il nitrato puro (120°) è infatti certamente troppo basso, poichè dilatometricamente altri autori ebbero valori più alti [1], tuttavia essendo tutti i valori ottenuti allo stesso modo e quindi confrontabili ed essendo l'abbassamento osservato assai forte (circa 30°), il fenomeno che mi interessava è ampiamente dimostrato e non era quindi necessario ricorrere a metodi più esatti ma più faticosi.

Ho voluto poi constatare se si depositano dei cristalli misti anche a freddo da soluzioni acquose dei due sali, ho posto perciò a cristallizzare per evaporazione a temperatura ordinaria delle soluzioni acquose di miscele saline contenenti il 25-50-75-90 $^0/_0$ di nitrato potassico.

Dalle soluzioni ricche in nitrato si sono deposti sempre cristalli di nitrato puro, dimostrando che da questo lato la miscibilità a temperatura ordinaria è nulla.

[1] Bellati e Romanese, Atti R. Ist. Ven. (6), vol. IV, 1395 (1886). Bellati e Lussana, Atti R. Ist. Ven. (7), vol. II, 995 (1891).

Dalle soluzioni ricche in nitrito non ho potuto ottenere delle masse cristalline contenenti meno del 10 % circa di nitrato.

A questo fatto si possono dare a mio avviso due interpretazioni: o ammettere che a temperatura ordinaria esistano dei cristalli misti stabili di nitrato-nitrito potassico col 10 % circa di KNO_3, oppure che, data la facilità con cui si ossidano le soluzioni acquose concentrate di nitrito, non sia possibile nella evaporazione o ricristallizzazione evitare che una parte di nitrito si ossidi a nitrato, raggiungendo praticamente nelle miscele saline così formantesi, il 10 % circa di KNO_3.

Comunque resta dimostrato:

1. Che per cristallizzazione delle miscele fuse di nitrito e nitrato potassico si ha, nella zona fra 10 e 100 % di nitrato una serie non interrotta di cristalli misti.

2. Che entro gli stessi limiti di concentrazione la miscibilità a temperatura ordinaria è nulla.

II. — **Nitrito sodico e cloruro e bromuro sodici.**

Dimostrata così, con lo studio dei diagrammi di solidificazione dei nitriti sodici e potassici, coi rispettivi nitrati, la formazione di soluzioni solide delle miscele fuse, mi parve non privo di interesse studiare il comportamento nella solidificazione delle miscele fuse di nitrito coi sali alogenati dello stesso metallo alcalino, e cioè delle miscele binarie: $NaNO_2$ — $NaCl$ e $NaNO_3$ — $NaBr$.

Non mi parve opportuno di estendere lo studio anche sul comportamento delle analoghe coppie di sali potassici, per la impossibilità già dimostrata più sopra, di ottenere un nitrito sufficientemente puro.

Come nitrito sodico usai quel prodotto già adoperato nello studio delle miscele col nitrato (l. c.) cioè contenente 98,5 % di $NaNO_2$, il resto essendo costituito da nitrato, e ne confermai il punto di fusione in 281°,5.

Fin dalle prime esperienze constatai che le masse fuse contenenti un alogenuro, intaccano fortemente il vetro ed il quarzo, e, nell'attacco, si decompongono rapidamente. Le fusioni vennero compiute perciò in un ampio crogiolo di platino, che attaccai all'estremità di uu manicotto d'amianto così da immergerlo profondamente

in un bagno di sabbia. Anche il termoelemento di platino-platino rodio venne sempre immerso nella massa fusa senza protezione, coi due fili scoperti ben divaricati.

Le tabelle II e III danno i risultati che si sono ottenuti.

TABELLA II.

$NaNO_2 + NaCl$

N.°	$NaNO_2$ °/₀ in peso	NaCl °/₀ in peso	Temperatura di cristallizzazione
1.	100, (1)	—	281°,5
2. 3. 4.	99,9	0,1	279° 279° 278°,5
5. 6.	99,75	0,25	284° 283°,5
7.	99,5	0,5	288°,5
8.	99,3	0,7	291° —
9.	99 —	1 —	295° —
10.	97,05	2,95	309° —
11.	95 —	5 —	319° —
12.	91,8	8,2	334°,5

TABELLA III.

$NaNO_2 + NaBr$

N.°	$NaNO_2$ °/₀ in peso	NaBr °/₀ in peso	Temperatura di cristallizzazione
1.	100, (1)	—	281°,5
2. 3. 4.	99,9	0,1	278° 277°,5 277°,5
5.	99,75	0,25	278°,5
6. 7.	99,5	0,5	280° 280°,5
8.	99,25	0,75	282° —
9.	99 —	1 —	283°,5
10.	97,5	2,5	293° —
11.	96 —	4 —	302° —
12.	95 —	5 —	307° — (?)

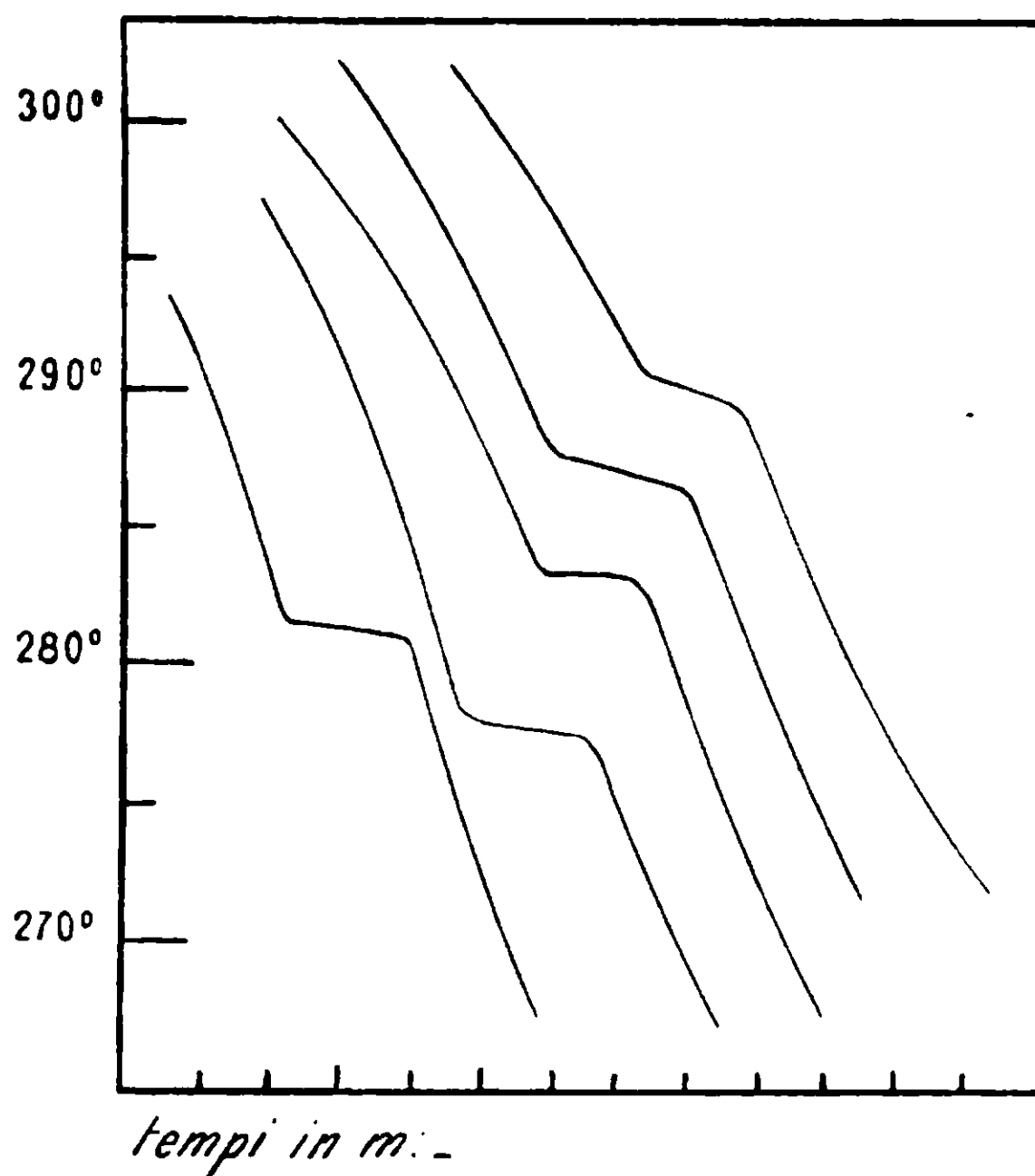
Non si potè proseguire la ricerca per concentrazioni superiori di cloruro e bromuro perchè si ha una troppo rapida scomposizione del nitrito, dovuta evidentemente alla temperatura di fusione che va di troppo elevandosi coll'aumentare della concentrazione stessa.

(1) $NaNO_2$ col 1,5 °/₀ di $NaNO_3$.

Quanto alle forme del diagramma si vede che in entrambi i casi studiati l'aggiunta di piccolissime quantità dell'alogenuro provoca un leggero abbassamento del punto di fusione del nitrito; tale abbassamento è più sensibile e si conserva per un intervallo più largo di concentrazione pel bromuro che pel cloruro. Le temperature di solidificazione tornano poi a risalire col crescere della concentrazione stessa.

Richiamo qui l'attenzione sulla necessità di esplorare sempre i diagrammi di solidificazione di miscele binarie con molte determinazioni in prossimità del componente che fonde più basso, perchè altrimenti fenomeni come quelli sopra accennati potrebbero agevolmente sfuggire.

Nella fig. 2 sono riprodotte le singole curve di raffreddamento delle miscele nitrito e cloruro, del tutto analoghe a quelle nitrito-

FIG. 2.

Curve di solidificazione di $NaNO_2$ e miscele di $NaNO_2$ con 0,1 - 0,25 - 0,5 - 0,7 % di NaCl.

bromuro; esse presentano sempre un arresto ben marcato all' inizio della cristallizzazione, ma in nessun caso è visibile un arresto a temperatura inferiore che possa essere attribuito ad un eutectico.

È quindi da escludersi che gli abbassamenti suddetti possano derivare da formazione di un eutectico molto vicino al nitrito; entrambi i diagrammi di solidificazione appartengono adunque al tipo III di Roozeboom, e cioè al caso della formazione di una serie di cristalli misti con un minimo di solidificazione.

Resta dunque confermato che nei limiti di concentrazione accessibili all'esperienza il nitrito sodico dà soluzioni solide col cloruro e bromuro sodico.

***

Ho anche cercato di esperimentare su miscele di nitrito sodico con joduro, fluoruro, solfato, carbonato e fosfato solido, ma ho constatato che l'aggiunta anche di piccole quantità di questi sali al nitrito, lo decompongono rapidamente alla temperatura di fusione e la massa dopo solidificazione reagisce fortemente alcalina.

Padova, Laboratorio di Chimica docimastica e tecnologica, R. Scuola di Applicazione per gli ingegneri.

Sulle qualità richieste in un carbone da gas per la distillazione in grande massa.

Nota di D. MENEGHINI.

In quest'ultimo decennio, nell'industria del gas illuminante si sono andati estendendo numerosi impianti in cui la distillazione avviene su quantità di carbone fossile di gran lunga superiori di quelle usate nelle originali storte dei forni Liegel e Lachomette, e, proprio in questi ultimissimi tempi, venne iniziata la costruzione di *camere di distillazione* perfettamente analoghe a quelle usate per la produzione del coke metallurgico [1]. Analoghi a questi impianti a *camere orizzontali* sono quelli a camere *verticali* od *inclinate* nei quali lo scarico del coke, a distillazione finita, si compie per gravità anzichè per opera di macchine speciali, come quelle usate per lo scarico del

[1] Dammer. Chemische Technologie der Neuzeit — Stuttgart 1911 vol. II, pag. 209 — Ahrens Sammlungen Chemischer Vorträge voi. XII 1908 pag. 231 e seg. Per l'impianto di Padova, cui si riferisce la presente nota vedi: « L'Industria » vol. XXIV pag. 753 (1910) e il « Gas » volume IX pag. 1179 (1910).

coke metallurgico dei forni a coke Smet-Solvay, Otto-Hoffmanu e consimili.

Giova però osservare anzitutto che una netta distinzione separa questi impianti a camere per la produzione del gas illuminante dagli analoghi forni a coke, perchè nei primi si considera come sottoprodotto ciò che è considerato negli altri ceme prodotto principale. Nei forni a coke metallurgico, la distillazione dura da 36 e 48 ore e si compie a temperatura di 1100°-1250° mentre nelle camere pel gas illuminante la distillazione non supera le 24 ore e si compie ad una temperatura più bassa.

Modificando così alquanto le condizioni di distillazione si modificano pure le qualità del gas e del coke che si producono, quest'ultimo riesce meno compatto di quello usato per i prodotti metallurgici, e talvolta ne è resa difficile l'estrazione, sia che essa avvenga mediante la «*defourneuse*» come nelle camere orizzontali, sia — e forse peggio — che essa si compia coll'aiuto della gravità, come negli impianti a camere verticali od inclinate.

Nell'officina comunale del gas di Padova, in cui funziona un impianto a camere orizzontali tipo «Klönne» [1] si sono infatti verificate qualche volta a distillazione compiuta delle difficoltà nella estrazione del coke dalle camere, e, a quanto mi consta, difficoltà analoghe si verificano pure nei consimili impianti a sorte verticali o a camere inclinate.

La pratica d'officina ha dimostrato:

I. che esistono a parità di condizioni (temperatura dei forni, quantità della carica, durata della distillazione) dei carboni da gas che danno un coke assai facilmente estraibile, mentre ve ne sono altri che richiedono a distillazione finita ripetuti sforzi del propulsore della *defourneuse* per la estrazione del blocco di coke dalle camere.

II. che con tali carboni diminuisce fino a cessare ogni difficoltà di estrazione prolungando la durata della distillazione (da 24 a 48 ore).

[1] Ricordiamo che le camere di distillazione Klönne, costruite per l'Officina di Padova hanno 6 metri di lunghezza, 2,30 di altezza e una larghezza media di m. 0.45. Contengono ciascuna 4000 kgr. di fossile, e la distillazione dura 24 ore.

III. che con alcuni carboni si possono avere pure delle difficoltà di estrazione qualora le pareti delle camere non sieno portate a temperatura uniforme.

Questi fatti fanno supporre che a rendere difficile tale estrazione del coke, intervengano dei fattori da ricercarsi nella costituzione stessa del carbone da gas.

Premetto che tali ricerche mi furono possibili col continuo confronto dei dati sperimentali ottenuti nel laboratorio coi risultati pratici della officina comunale del gas di Padova, e mi è grato rivolgere un vivo ringraziamento a quanti cercarono di facilitare ogni mia ricerca ed in special modo a quel Direttore d'officina Dott. G. La Spada.

Le esperienze vennero eseguite su campioni delle varie partite di fossile preesistenti in officina od arrivate dal gennaio 1911.

Il fossile era del tipo *Newpelton Holmside* o *Boldon* ambedue cioè dei bacino di *Durham.*

Ad ogni nuovo arrivo o coll'inizio dell'uso dei forni di ogni nuova partita, veniva prelevato un campione, il quale veniva analizzato curando di non variare mai le condizioni dell'operazione analitica onde ottenere dati, il più che era possibile, confrontabili fra loro.

Nella seguente tabella I sono raccolti i risultati delle analisi dei carboni inglesi usati nell'officina comunale del gas. I carboni segnati con asterischi e specialmente i numeri 4, 5, 6 sono quelli che fornirono in officina coke difficilmente estraibile dalla camera di distillazione.

I valori qui riferiti si intendono tutti riferiti su carboni seccati fino costanza di peso alla temperatura di 90°-95°.

TABELLA I.

Carboni Inglesi.

	Num.		Coke %	Ceneri %	Sost. volatili %
*	1	« *Newpelton Holmside* » in officina dalla fine del 1909, campione prelevato alla fine ottobre 1911	65,05	4,90	30,05
*	2	id. id in officina del maggio 1910 campione prelevato in aprile 1911	64,80	3,70	31,50
	3	id. id. arrivato in ottobre 1910, prelevato maggio 1911	67,61	2,89	29,50
**	4	id. id. arrivato il 15, I, 1911, campione prelevato all'atto dello scarico	61,92	8,08	30,00
**	5	id. id. arrivato il 21, I, 1911 c. s.	60,15	10,60	29,45
**	6	id. id. arrivato il 21, I, 1911 c. s.	59,62	12,48	28,90
	7	« *Boldon* » in arrivo il 1° giugno 1911	62,80	6,40	30,80
	8	id. in arrivo il 23, VI, 1911	63,38	4,42	32,20
*	9	id. in arrivo il 27 X, 1911	60,63	9,92	30,45
	10	id in arrivo il 27, X, 1911	67,90	2,85	30,25

***

Le *ceneri* vennero determinate calcinando in muffola 4 a 5 grammi di carbone finemente polverizzato contenuto in capsule di porcellana a fondo piatto.

Per la *resa in coke* usai il metodo americano (¹) per il quale i risultati che più si possono paragonare a quelli che si ottengono nell'industria.

Tali ricerche vennero poi continuate o, per dire più precisamente, controllate, su campioni di carbone fossile da gas provenienti

(¹) Journ. of. Amer. Chem. Soc. vol. XXI pag. 1152. E. J. Constam. Atti del VII Congresso intern. di Chim. applicata. Londra 1909, vol. I. 118.

dalla Westfalia, Sclesia superiore e bacino della Saar, favoritimi dal *Rheinisch Westfälische Kohlen-Sindikat di Essen–Ruhr* a mezzo della Ditta August Klönne di Dortmund, che di qui pure ringrazio.

I campioni n. 22 e 23 (tabella II) mi furono invece gentilmente favoriti dal Direttore dell'Officina del Gas di Zurigo di Schlieren.

TABELLA II.

Carboni Tedeschi.

Num.			Coke °/₀	Ceneri °/₀	Sost. volatili °/₀
11	Castellengo	(Oberschlesien)	60,35	1,10	38,55
12	Pochammer	»	62,70	2,07	35,23
13	Borsigwerk	»	64,15	3,35	32,35
14	Wolfgang	»	65,42	0,93	34,65
15	Deutschland	»	64,32	1,18	34,50
16	Brandenburg	»	61,84	3,16	35,00
17	Minister Achenbach	(Westfalia)	68,05	3,05	28,90
18	Reckling Hausen II	»	65,33	5,91	29,76
19	Consolidation	»	64,09	4,34	31,57
20	Shamrok	»	66,00	2,90	31,10
21	Unserfritz	»	63,90	5,04	31,06
22	Brefeld	(Saar)	66,78	1,20	32,02
23	Maybach	»	64,45	6,22	29,33
24	»	»	66,50	3,30	30,20

***

Raccolti in tal modo un sufficiente numero di campioni di carboni fossili da gas ho eseguito una serie di determinazioni di confronto per vedere se era possibile notare per i campioni segnati con * (N. 1, 2, 4, 5, 6 e 9) proprietà o comportamento chimico diverso da quello degli altri.

Anzitutto dall'esame delle analisi su riportate risulta evidente come ai campioni 4, 5, 6 e 9 corrisponda elevato contenuto in ceneri (superiore a 6 °/₀) mentre ai campioni 1 e 2, con tenore in ceneri normale corrisponde una lunga giacenza in officina, cioè, essendo questa allora sprovvista di carbonile coperto, una lunga permanenza alle intemperie: due annate pel n. 1, un anno pel n. 2.

Su tal fatto ritornerò in seguito.

Per prima cosa volli determinare per molti dei vari campioni sopra descritti la:

I. — *Resa in sostanze volatili e liquide a temperatura ordinaria.* — Nella seguente tabella III sono raccolti i valori ottenuti distillando 10 grammi di carbone in una storta di platino riunita ad un tubo di vetro ad U pieno di lana di vetro e posto in un refrigerante a ghiaccio. Il gas prodotto nella distillazione per riscaldamento della storta, dopo avere attraversato il tubo ad U ed una colouna di vetro ripieno di massa depurante *Laming*, attraversava un contatore a gas di precisione ed era finalmente aspirato ed eliminato da una comune pompa a caduta d'acqua; quest'ultima era così regolata da avere nell'interno dell'apparecchio una leggerissima aspirazione: al massimo 1 o 2 mm. d'acqua.

La distillazione del carbone era ottenuta per riscaldamento della storta di platino, la quale era protetta da una guaina di amianto, con una lampada Mecker di grosse dimensioni, ed il riscaldamento si faceva durare per venti minuti dall'inizio dell'emissione di prodotti volatili. Tale durata di distillazione era più che sufficiente a raggiungere la resa media che si ottiene nella pratica.

Il tubo ad U, pieno di lana di vetro, veniva pesato prima e dopo la distillazione, ottenendo così per differenza la quantità di sostanze catramose, miste alle acque ammoniacali, svolte colla distillazione. Il volume dal gas prodotto veniva letto nel contatore da esperienze e la lettura era poi corretta per ridurre il rendimento a 0° e 760 mm.

Tali determinazioni vennero eseguite su tutti i carboni inglesi di cui alla Tabella I ed i valori sotto riportati sono sempre medie di tre distinte esperienze.

TABELLA III.

Num.			Sostanze liquide in gr. %	Gas svolto in litri %
1	« New Pelton Holmside »		13,5	298,—
2	»	»	14,0	311,—
3	»	»	13,9	290,—
4	»	»	13,1	314,—
5	»	»	12,4	310,—
6	»	»	10,9	305,—
7	« Boldon »	»	14,6	312,—
8	»	»	14,7	320,—
9	»	»	15,—	308,—
10	»	»	14,2	310,—

I valori così ottenuti, concordanti con quelli esposti nella tabella I (resa in sostanze volatili) non mostrano notevoli differenze fra un campione e l'altro, così da poter supporre che le quantità di sostanze volatili liquide o gassose emesse nella distillazione possano influire sulla libertà del coke.

* * *

II. — *Aumento di volume all'atto della gasificazione.* — Per spiegare una difficoltà di uscita del coke dai forni di distillazione, la mente ricorre subito all'idea delle possibilità di un aumento di volume all'atto della gasificazione. Questo fenomeno si verifica sempre gasificando i carboni fossili di gas, e nella determinazione della per-percentuale delle sostanze volatili in crogiolo di platino, si osserva sempre come il coke dei carboni da gas pur riuscendo più o meno compatto, più o meno fuso, occupi un volume assai maggiore di quello occupato dal grammo di carbone fossile pesato.

Questo aumento di volume non è proporzionale alle quantità di sostanze volatili emesse durante la distillazione e i carboni secchi a lunga fiamma (con il 40-50 % di sostanze volatili) danno, come è noto, un coke polverulento o appena cementato.

Giova a questo proposito notare che le condizioni in cui avviene la gasificazione nella tecnica, specialmente pei processi cui mi riferisco, sono completamente diverse e non si possono neanche lonta-

namente paragonare con quelle che si verificano nella cokificazione di un grammo di fossile.

Sia nelle camere come nelle storte di grande capacità, il carbone fossile è così raccolto da occupare quasi completamente lo spazio in cui avviene la distillazione: l'aumento di volume non può condurre quindi che ad una costipazione maggiore del coke il quale risulterà più compatto e più denso.

Dall'aspetto del coke ottenuto nell'eseguire le varie determinazioni di cui alla tabella I, potei subito rilevare che i carboni non segnati con asterisco davano un coke assai più voluminoso di quello ottenuto dagli altri e anche ripetendo la prova su quantità maggiori di fossile, in crogioli più ampi i risultati concordavano pienamente. Cercai anche di determinare la densità del coke ottenuto distillando in crogiolo completamente ripieno di fossile, ma i valori ottenuti ripetendo varie volte l'esperienza con uno stesso carbone sono poco concordanti fra loro, ed i valori medii alla lor volta si scostano troppo da quelli del coke ottenuto nella officina di produzione.

***

III. — *Fragilità del coke.* — Nei tentativi di esecuzione di tali prove, cioè nella frantumazione dei pezzi di coke per determinare la loro densità, potei grossolanamente constatare che, tanto maggiore era il contenuto in ceneri e tanto più fragile era il coke. Per determinare almeno approssimativamente la fragilità del coke ottenuto nella gasificazione in spazio pieno, ho distillato ogni campione di carbone in un crogiolo di porcellana racchiuso in un fornetto Mecker. Il crogiolo era completamente riempiuto di carbon fossile ed era coperto con un disco di terra refrattaria, trattenuto dal coperchio del forno Mecker, così da impedire per un troppo forte rigonfiamento del carbone colla gasificazione, il sollevamento del coperchio stesso.

Ogni prova di distillazione durava 30 minuti. Il bottone di coke ottenuto veniva spianato in modo da ottenere le due faccie (inferiori e superiore) piane e parallelle e da avere altresì una altezza costante di 2 $^1/_2$ cm., esso veniva quindi schiacciato fra due piatti di acciaio, uno dei quali (inferiore) era fisso, mentre il superiore era comandato da una leva lungo la quale si poteva far occorrere un giogo capace di sostenere un recipiente in cui si versava, per mezzo di un imbuto a rubinetto, del mercurio.

Dal peso del mercurio necessario ad ottenere lo schiacciamento del provino, dalla distanza fra i due fulcri della leva, potevo calcolare in chilogrammi lo sforzo esercitato sul provino al momento della sua rottura.

I risultati così ottenuti sono ben lungi dal rappresentare dei valori assoluti, certamente essi hanno però un valore relativo perchè sono stati sempre ottenuti nelle identiche condizioni di esperienza. Per ottenere risultati corcordanti era necessaria una grande attenzione nella preparazione del campione di carbone fossile, il quale doveva avere una pezzatura costante; io usai sempre fossile frantumato così da passare attraverso uno staccio avente fori di 2 mm. di diametro, ma da essere trattenuto da maglie di grandezza minore.

Nelle tabelle IV. e V. sono raccolti i valori numerici, medie di numerose determinazioni.

Tabella IV.

Carboni Inglesi

Num.	Provenienza (vedi Tabella I)	Ceneri %	Resistenza in Kgr.
1	« New Pelton Holmside »	4.90	3,5
2	» »	3,70	3,9
3	» »	2,89	5,2
4	» »	8,08	3,7
5	» »	10,60	2,5
6	» »	12,48	2,6
7	« Boldon »	6,40	4,4
8	»	4,42	4,8
9	»	9,92	3,5
10	»	2,85	5,2

TABELLA V.

Carboni Tedeschi

Num.	Provenienza (vedi Tabella II)	Ceneri %	Resistenza in Kgr.
11	Oberschlesien	1,10	6,9
12	»	2,07	6,0
13	»	3,35	5,0
14	»	0,93	5,8
15	»	1,18	6,2
16	»	3,16	6,0
17	Westfalia	3,05	4,9
18	»	5,91	4,0
19	»	4,34	4,2
20	»	2,90	5,1
21	»	5,04	4,3
22	Saar	1,20	5,5
23	»	6,22	4,0
24	»	3,30	4,8

Ripetendo le determinazioni usando carbone molto più finemente polverizzato, si ottengono valori molto più elevati. Polverizzando accuratamente il carbone così da farlo attraversare per uno staccio di 360 maglie per cm.^{2} ottenni dai campioni num. 5 e 6 che nelle condizioni precedentemente descritte avevano dato un coke più fragile — dei blocchetti di coke i quali richiesero una pressione di Kg. 8,5 per essere frantumati.

Io credo che sia ovvio attribuire — come ho accennato in precedenti pubblicazioni [1] — alla fragilità del coke la difficoltà di uscita dai forni di distillazione, sia che la espulsione del blocco di coke si compia per opera di macchine, sia essa che si compia per gravità.

Nel primo caso, o all'urto contro il coke del pistone della « *defourneuse* » o dopo che si è iniziato lo spostamento del blocco, questo si sgretola e si sfascia: non si ha più un agglomerato omogeneamente consistente da spingere fuori, ma un ammasso di pezzi di

(1) L'industia vol. XXV, n. 51, (1911) e voi. XXVI, n. 3, (1912).

piccole dimensioni che andranno, col persistere della pressione, sempre più riducendosi in frantumi minori, così che la pressione del pistone non si propagherà più soltanto nel senso verso cui è diretta. Analogamente avviene negli impianti in cui l'uscita del coke si compie per gravità: iniziandosi il moto di discesa del blocco, questo, si sfascia e ne rimane impedito lo scorrimento.

L'esempio ed i dati numerici qui riportati sembrerebbero in contraddizione con le osservazioni fatte dall'Hempel e Lierg e comparse nella *Zeitschrift für angewandte Chemie*, nel corso di queste mie esperienze (¹). Secondo questi Autori la presenza di elementi inorganici, sicile, ferro ecc., è di grande infuenza sulle proprietà del coke; essi ne aumenterebbero la resistenza alla pressione per la formazione di siliciuri metallici, carborundum ecc.

Anzitutto gli Autori si riferiscono al processo pel coke metallurgico, in cui la distillazione si compie a temperature molto più elevate e per un tempo doppio di quello che non sia nella industria del gas illuminante e si riferiscono pure a carboni con meno del 6 %, di ceneri. È noto, infatti, che il coke metallurgico non deve contenere più del 10 % di ceneri e che il fossile viene perciò lavato per ridurre il tenore in ceneri a meno del 6 %.

Queste ceneri possono provenire dalle sostanze inorganiche contenute nelle piante da cui ha tratto origine il carbone e da impurità minerali frammischiatesi sia nel processo di carbonizzazione, come all'atto della estrazione dalla miniera (ganga): nel primo caso esse sono omogeneamente suddivise in tutta la massa del fossile, nel secondo caso, specialmente se provengono dalla ganga, prevalgono qua e là più o meno.

Prelevando un campione in una sola parte del cumulo, di cui un campione medio di tutto il carico aveva dato l'10,60 % (n. V) ottenni 18,41 %.

Soltanto nel caso, i cui i costituenti minerali siano omogeneamente diffusi in tutta la massa, essi potranno aumentare la durezza del coke con la formazione di siliciuri. Il fatto osservato che polverizzando il carbone molto finemente si ottiene un coke molto meno fragile conferma che *l'azione delle sostanze minerali contenute sul fossile sarà tanto più rilevante quanto meno esse saranno omogeneamente suddivise nella massa stessa del fossile.*

(¹) Vol. XXIV, pag. 2044 (1911).

Come ho già fatto osservare (loco citato) per diminuire l'azione dannosa delle sostanze minerali non essendo possibile il lavaggio del fossile come si usa negli impianti pel coke metallurgico e che elimina quelle impurità minerali provenienti non dalle sostanze inorganiche contenute nelle piante da cui ha tratto origine il carbon fossile, ma da quelle frammischiatesi sia nel processo di carbonizzazione sia all'atto di estrazione delle miniere — converrebbe rimuovere e frantumare, quanto più è possibile, il fossile prima di immetterlo nei forni. Anche nella pratica di officina è stato osservato che, quanto più è minuta la pezzatura del fossile ricco di ceneri inviato nella *noria*, tanto minori sono poi le difficoltà di espulsione del blocco di coke, che risulta appunto più omogeneamente compatto. Anche il fatto che la camera di distillazione sia più o meno omogeneamente riscaldata (vedi pag. 481, III) ha influenza nella fragilità del blocco di coke. Una inomogenità di riscaldamento nelle pareti delle camere conduce come è ovvio ad un blocco di coke meno omogeneamente compatto e quindi più fragile.

Io non credo che ci si debba troppo preoccupare della composizione chimica delle sostanze minerali e che possa riuscire di qualche utilità nella pratica la determinazione della fusibilità delle ceneri stesse, che agirebbero fuse come agglomeranti ([1]).

A conferma di tale asserto, ho preparato secondo il metodo di *Le Chatelier* colle ceneri dei carboni da me analizzati dei conetti che vennero poi introdotti in forno elettrico a resistenza e, mantenuti in atmosfera riducente, vennero riscaldati a 1250°, nessuno di essi accennò a fondersi, mentre si curvò il cono n. 15 di *Seger* introdotto nel forno per confronto e conferma della temperatura, misurata da una pinza termoelettrica.

***

IV. — *Alterazione dei carboni all'aria.* — Rimane ora da spiegare la fragilità del coke riscontrata pure nei carboni 1 e 2 (Tabella I) i quali pur non avendo un forte tenore in ceneri diedero in officina un coke che presentava qualche difficoltà di estrazione dalle camere di distillazione.

Tali carboni, come è detto nella Tabella I, erano da lungo tempo

([1]) Vedi « L'industria » vol. XXVI, n. 3 (1912).

giacenti in officina. Come è ben noto i carboni fossili con la loro permanenza all'aria si alterano e va più o meno rapidamente diminuendo il potere calorifico; questo impoverimento del carbone è accompagnato da alterazioni nella intima composizione del fossile, che conducono a formazione di coke più fragile [1].

Tale fenomeno che può condurre alla autoaccensione del fossile, ed alla sua distruzione è stato oggetto di un grandissimo numero di ricerche e le cause che concorrono a determinarlo non sono ancora state ben chiarite.

Sembra che sieno specialmente i composti non saturi [2] contenuti nel fossile che addizionano facilmente ossigeno con sviluppo di calore, e che per tale aumento di temperatura si inizii una distillazione che conduce ad uno stato piroforico [3].

Probabilmente trattasi di un fenomeno di autossidazione: come è stato ammesso da J. Stoklasa, A. Ernst e K. Chocensky [4], e da Erdmann [5], per quanto Habermann [6] non sia riuscito a svelare presenza di acqua ossigenata e di ozono.

Ripetendo le esperienze di W. Russell [7] ho potuto ottenere delle nitidissime impronte fotografiche per semplice sovrapposizione di frammenti di carbone a lastre fotografiche, impronte che si spiegano ammettendo uno sviluppo di ozono sulla superficie del carbone lentamente autossidantesi.

Tale fenomeno di autossidazione conduce alla formazione di acidi umici, solubili in soluzione di alcali caustico e precipitabili con acido cloridrido; tale contenuto in acidi umici, mentre è rilevante nelle ligniti è nullo o quasi nell'antracite e litantrace.

Per i carboni precedentemente descritti, ai quali aggiunsi altri tre campioni di provenienza diversa ho determinato il per cento in peso solubile per ebollizione prolungata con soluzione al 10 % di potassa caustica, ed ho ottenuto valori che si aggirano da 0,4 a 1 %

(1) Boudouard. Bull. de la Soo. Chim. de France, vol. V, pag. 365 (1909).
(2) T. Fischer. Zeits. f. angew. chem. 1899, pag. 564, 764 e 787.
(3) H. Claassen. Chem. Zent. Blatt. 1903, I, 264.
(4) Ber. d. Bot. Gesell. XXV 38 (1907), Chem. Zent. Blatt. 1907, I, 1275.
(5) Braunkohle. VII. 69 (1908).
(6) Journ. f. Gasbeleuchtung XLIX, 419 (1908).
(7) Proc of the Roy. Soc. (B) LXXX, 376 (1908).

in peso di carbone secco, e che corrispondono verosimilmente, con grande approssimazione, al contenuto in acidi umici ([1]).

TABELLA VI.

Carb. N.		Acidi umici %	Carb. N.		Acidi umici %
1	Inglesi Tabella I	2,040	15	Tedeschi Tabella II	0,495
2	»	1,950	16	»	0,790
3	»	0,884	17	»	0,630
4	»	0,645	18	»	0,800
5	»	0,395	19	»	0,660
7	»	0,705	20	»	0,745
8	»	0,808	21	»	0,905
9	»	0,695	22	»	0,390
11	Tedeschi Tabella II.	0,450	23	»	0,665
12	»	0,675	Frankenholz (Saar)		0,475
13	»	0,808	Lambton (Durham)		0,695
14	»	0,395	Ryhope	»	0,910

I carboni 1 e 2 hanno subito tale alterazione, il loro contenuto in acidi umici è considerevolmente aumentato, ed il coke da essi fornito è più fragile (Tabella IV).

Ho poi cercato di provocare ed accelerare il fenomeno di ossidazione usando dei seguenti processi:

a) mantenere il fossile frantumato in corrente di aria umida e a temperatura più elevata di quella ambiente (70°-80°),

b) mantenere il fossile in atmosfera di aria umida e riccamente ozonizzata,

c) mantenere il fossile in corrente d'aria ozonizzata umida a temperatura di 70°-80°.

In tutti e tre i casi il contenuto in acidi umici aumenta e ciò avviene in modo spiccatissimo mantenendo il fossile a temperatura elevata in corrente di aria ricca in ozono, nel qual caso anche si

([1]) « L'Industria » XXV, pag. 809 (1911) e XXVI, pag. 44 (1912).
([2]) O. Manouschek « Braunkole » VIII, pag. 75 (1909).

ottiene una apprezzabile diminuzione del potere calorifico del carbone, anche se la durata della esperienza è relativamente breve.

Nella tabella VII sottoesposta sono raccolti alcuni dei dati analitici da me ottenuti.

TABELLA VII.

CARBONE	Perd. °/₀ in peso per eboll. con soluz. di KOH (10 °/₀) dopo che il carbone ha subito il trattamento esposto sub:		
	a per 10 giorni	b per 00 ore	c per 48 ore
3 Holmside	1,895 °/₀	1,595 °/₀	9,450 °/₀
7 Boldon	1,255 »	2,470 »	12,395 »
11 Castellengo-gr.	0,995 »	1,500 »	17,270 »
13 Borsigwk.	1,040 »	3,050 »	10,050 »
14 Wolfang-gr.	1,115 »	1,985 »	13,130 »
18 Recklighausen II	2,094 »	3,955 »	8,800 »
20 Shamrock	1,885 »	2,350 »	11,245 »
22 Brefeld	1,550 »	2,750 »	18,050 »
23 Maybach	0,980 »	1,900 »	20,670 »

Prolungando l'azione della temperatura e dell'ozono la quantità solubile in potassa aumenta considerevolmente fino ad ottenere delle soluzioni di aspetto colloidale, che passano torbide per qualunque filtro.

Il fossile sottoposto a tali trattamenti fornisce un coke tanto più polverulento quanto maggiore è stata la durata del trattamento stesso: prove di resistenza alla compressione hanno dimostrato che colla ossidazione aumenta considerevolmente la fragilità.

Il carbone N. 7 (*Boldon*) mantenuto per 24 ore a 80° in corrente

di aria ozonizzata umida, diede un °/₀ di acidi umici; 12,395, il coke da esso fornito si schiacciava colla sola pressione di Kgr. 1,8.

Il carbone N. 14 con uguale trattamento diede un °/₀ di acidi umici: 13,130 ed un coke appena cementato, friabilissimo...

Tali esperienze oltre che a confermare l'azione che può esercitare l'ozono di cui è contenuta l'acqua di pioggia su carboni umidi [1] o proveniente dall'iniziata autossidazione sia del carbone stesso sia di elementi minerali in esso contenuti (piriti ecc.) facilmente autossidabili, ed a confermare pure la formazione di acidi umici nel fenomeno di ossidazione, inducono a considerare l'importanza della determinazione di questi acidi umici nei carboni da gas destinati alla distillazione negli impianti moderni a camere, in cui la fragilità del coke ha non lieve importanza nelle sue estrazioni a processo finito.

Nella tecnica credo sufficiente, anzichè l'esatta, non facile, titolazione degli acidi umici, la determinazione della perdita di peso per trattamento con alcali caustico e propongo il procedimento seguente da me usato nelle suaccennate esperienze:

2 a 3 grammi di carbone fossile finemente polverizzato e seccato in corrente di gas inerte (N_2, CO_2, H_2) si pesano esattamente in pesafiltri tarati e si versano in una bevuta contenente qualche centimetro cubico di alcool: vi si aggiungono 50 cmc. circa di soluzione al 10 °/₀ di KOH e si porta all'ebollizione per mezz'ora coprendo la bevuta con un tappo refrigerante Soxhlet. L'alcool è aggiunto allo scopo di evitare che il carbone galleggi sulla potassa e vi produca forte schiuma. Dopo raffreddamento si filtra per decantazione, ritrattando per due volte all'ebollizione con 50 cmc. della soluzione di potassa, in un crogiolo di Gooch tarato precedentemente pesandolo in pesafiltro di vetro. Dopo aver raccolto tutto il carbone nel crogiolo e lavato con acqua bollente, con alcool e con etere, si secca il filtro in corrente di gas inerte e lo si ripesa chiuso nei pesafiltri.

Buoni carboni da gas di recente estrazione non contengono generalmente mai più dell'uno per cento di solubile in alcali: quando questo limite fosse superato, significa che si è iniziata la loro decomposizione e che perciò devono essere considerati come sospetti sia per il pericolo di autoaccensione, sia per la fragilità del coke ottenibile da essi.

(1) Chem. Zeitschr. 1906. pag. 485. Industria XX, 810 (1906).

Conclusioni : Da tutto quanto precede mi sembra sufficientemente dimostrato quale grande importante abbia nei processi moderni di produzione del gas illuminante, in cui la distillazione avviene in grande massa, la fragilità del coke che si viene formando colla distillazione stessa.

A rendere più fragile il coke, data la durata relativamente breve di distillazione, concorrono le sostanze minerali contenute nel fossile e la loro azione è tanto più sensibile quanto meno omogeneamente esse sono distribuite nella massa del fossile sottoposto a distillazione.

Solo aumentando la durata di distillazione oltre al normale (24 ore) le sostanze minerali possono agire come cementanti, poichè allora soltanto, per le esperienze di Hilgenstok ([1]), si raggiunge nell'interno delle camere una temperatura sufficientemente elevata.

A rendere fragile il coke concorrono pure le spontanee alterazioni che i fossili da gas subiscono per lunga permanenta all'aria.

Da ciò deriva che le determinazioni del contenuto in ceneri dei carboni da gas non devono essere trascurate in quelle officine in cui funzionano i nuovi impianti a camere o a storte di grande capacità e che non dovrà essere neppure trascurata la ricerca degli acidi umici (per trattamento con potassa caustica) per svelare le alterazioni prodotte nei carboni da gas per lenta ossidazione spontanea, che conducono a coke più fragile.

Padova — Laboratorio di Chimica docimastica e tecnologica R. Scuola d'applicazione per gli ingegneri.

([1]) Journ. f. Gasbeleuchtung. XLV, pag. 617 (1912).

Intorno all'azione dell'idrossilammina e fenilidrazina sugli esteri benzilidenuretaneacetilacetone e benzilidenuretaneacetacetico.

Nota III di G. BIANCHI

(Giunta il 20 settembre 1912).

Avendo intrapreso uno studio più largo dei prodotti che si formano [1] in soluzione acida per l'azione mutua di aldeidi, uretane etilico e composti β. dicarbonilici, riferisco brevemente, in questa terza nota, i risultati che io ho ottenuto facendo agire l' idrossilammina e la fenilidrazina sui due esteri benzilidenuretaneacetacetico $C_{16}H_{21}NO_5$ e benzilidenuretaneacetilacetone $C_{15}H_{19}NO_4$, scelti apposta per queste esperienze tra i vari composti di questa nuova famiglia, non tanto perchè i loro derivati in genere si sono dimostrati più facilmente preparabili e studiabili, quanto perchè riferendosi il primo ad un estere β. chetonico ed il secondo ad un β. dichetone, già a priori lasciarono adito al sospetto che appunto verso l'idrossilammina e la fenilidrazina, il loro comportamento potesse essere in qualche modo differente.

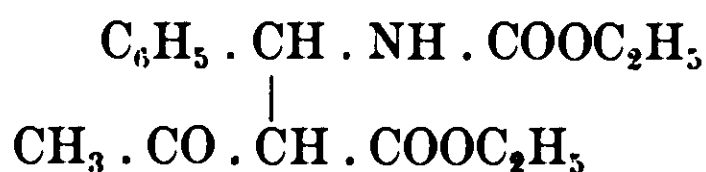
PARTE SPERIMENTALE.

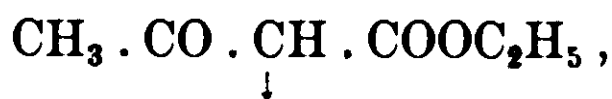
Azione dell'idrossilammina sull'estere benzilidenuretaneacetacetico $C_{16}H_{21}NO_5$.

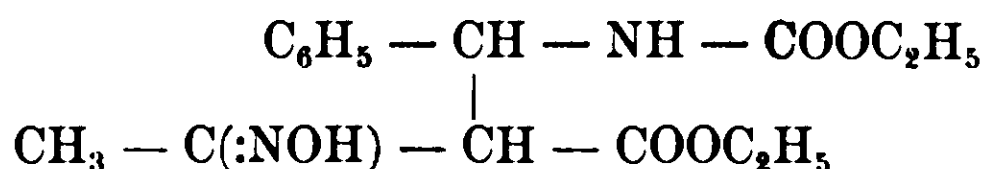
Per l'azione dell'idrossilammina sull'estere benzilidenuretaneacetacetico, principalmente per quanto si sa del modo di reagire dell'idrossilammina sull'estere acetacetico [2] c'era da aspettarsi, data la

(1) G. Bianchi e R. Schiff, Gazz. chim. it. XLI, II, 81.
G. Bianchi, Gazz. chim. it. XLII, I, 499. A proposito di quest'ultima mia nota mi accorgo adesso che sarebbe stato forse più chiaro intitolare: « Addizione di etilidenuretane ad acetilacetone » invece di « Addizione di etilenbisuretane ad acetilacetone ».
(2) Beilstein u. ed. I. 591 e 494.
Westenberger, Berichte XVI, 2993.
Hantzsch, Berichte XXIV, 495.
R. Schiff, Berichte XXVIII, 2731.
R. Schiff e G. Viciani, Gazz. chim. it XXVII, II, 70.
R. Schiff e M. Betti, Gazz. chim. it. XXVII, II, 206.
M. Betti. « Intorno all'azione dell'idrossilammina sull'etere acetacetico » Siena, tip. edit. S. Bernardino (1911).

seguente probabilissima costituzione [1] dell' estere benzilidenuretaneacetacetico stesso:

$$\begin{array}{l} \qquad C_6H_5 . CH . NH . COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5 \end{array}$$

nella molecola del quale è evidente la presenza del complesso atomico

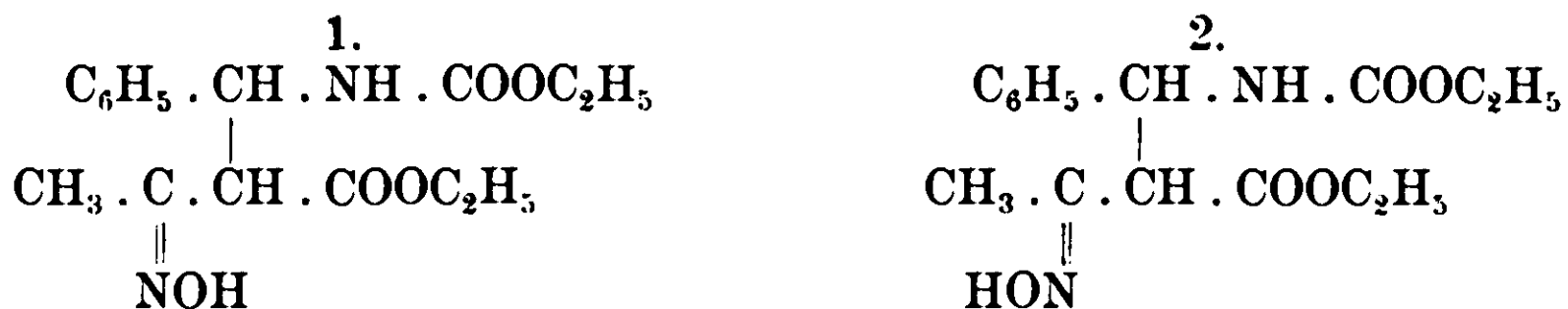
$$CH_3 . CO . \underset{\downarrow}{CH} . COOC_2H_5 ,$$

che si formasse l'ossima normale:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad C_6H_5 - CH - NH - COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3 - C(:NOH) - CH - COOC_2H_5 \end{array}$$

della quale sono pure immaginabili queste due configurazioni stereoisomere:

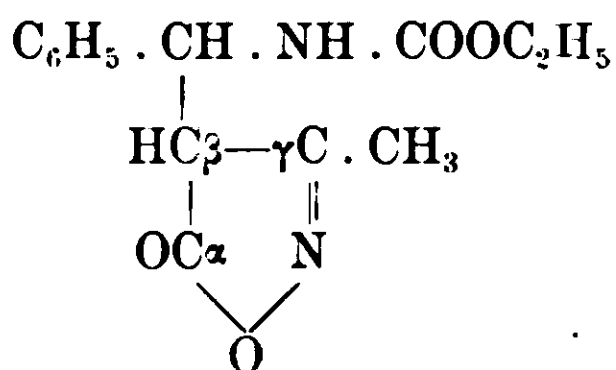
1.

$$\begin{array}{l} \quad C_6H_5 . CH . NH . COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad | \\ CH_3 . C . CH . COOC_2H_5 \\ \qquad \| \\ \quad NOH \end{array}$$

2.

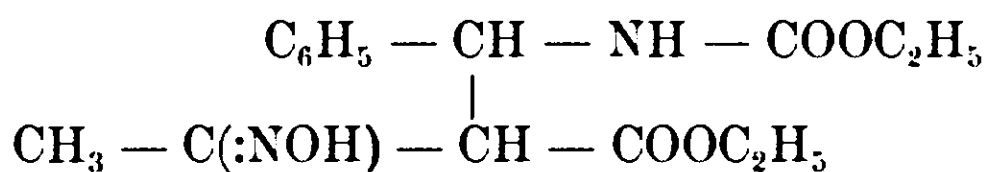
$$\begin{array}{l} \quad C_6H_5 . CH . NH . COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad | \\ CH_3 . C . CH . COOC_2H_5 \\ \qquad \| \\ \quad HON \end{array}$$

oppure per ulteriore eliminazione di una molecola di alcool dall'ossima, un derivato complesso del nucleo dell' « isoossiazolone » della seguente struttura:

γ . metil-β . benzilidenidrouretaneisoossiazolone

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . NH . COOC_2H_5 \\ \qquad | \\ \quad HC\beta - \gamma C . CH_3 \\ \qquad | \qquad \| \\ \quad OC\alpha \quad N \\ \qquad \diagdown \ \diagup \\ \qquad\quad O \end{array}$$

Orbene l'esperienza ha mostrato che l' idrossilammina reagisce facilmente con l'estere benzilidenuretaneacetacetico, molecola a molecola dando luogo, per eliminazione di un sola molecola di acqua, alla formazione di un bel composto cristallino $C_{16}H_{22}N_2O_5$, p. f. 185°, che per la sua composizione e le sue proprietà si manifesta, prescin-

[1] G. Bianchi e R. Schiff, Gazz. chim. it. XLI, II, 85.

dendo pure da ogni considerazione di stereoisomeria, come un'ossima normale ([1]) della struttura anzidetta:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - NH - COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3 - C(:NOH) - CH - COOC_2H_5 \end{array}$$

La preparazione di questa ossima $C_{16}H_{22}N_2O_5$ è assai facile. Basta semplicemente fare agire per qualche ora sul bagnomaria oppure anche a freddo per qualche mezza giornata, una soluzione acquosa di cloridrato di idrossilammina (1 mol.) e di carbonato sodico secco ($^1/_2$ mol.) sopra l'estere benzilidenuretaneacetacetico (1 mol.) in parte disciolto e in parte sospeso in alcool molto diluito (30 $^0/_0$ in voi.). Si può tuttavia con la stessa facilità riuscire in questa preparazione riscaldando da un'ora a due a bagnomaria la semisoluzione acquoso-alcoolica dell'estere benzilidenuretaneacetacetico (1 mol.) con la quantità calcolata di cloridrato di idrossilammina (1 mol.) e di acetato sodico (1 mol. abbondante). Seguendo ripetutamente questi vari procedimenti, procurando pure a bella posta che l'ambiente della reazione risultasse, oltre che neutro o acido per acido acetico, talvolta anco leggermente alcalino, arrivai sempre ad uno stesso prodotto grezzo il quale, purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool ordinario a 95° e bollente, sino a costanza del suo punto di fusione 185°, diede all'analisi i seguenti risultati:

I. Gr. 0,470 di sostanza fornirono gr. 1,025 di CO_2 e gr. 0,2896 di H_2O.

II. Gr. 0,249 di sostanza col metodo di Kjeldahl, modificato da Jodlbauer ([2]), richiesero infine per la saturazione dell'ammoniaca distillata, cmc. 15 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.

III. Gr. 0,413 di sostanza, col metodo di Jodlbauer, richiesero infine cmc. 25,5 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.

Per cui su cento parti:

([1]) Confronta: C. Bertini, Gazz. chim. it. XXIX, II, 28.
Vedi pure quanto è detto più oltre a proposito dell'azione della fenilidrazina sugli esteri benzilidenuretaneacetacetico e benzilidenuretaneacetilacetone.

([2]) M. Jodlbauer, Chem. Zentralblatt 1886. 433.
» Z. an. Chem. 26. 92.

	I	Trovato II	III	Calcolato per l'ossima $C_{16}H_{22}N_2O_5$
Carbonio	59,47	—	—	59,62
Idrogeno	6,84	—	—	6,83
Azoto	—	8,43	8,64	8,69

Determinazione del peso molecolare col metodo ebullioscopico di W. Landsberger (1).

Gr. 0,4437 (p) di sostanza, disciolti in gr. 25,89 (P) di cloroformio (2), provocarono un innalzamento del punto di ebullizione Δ^t di gradi centigradi 0°,19 [p. e. solvente 61°,15; p. e. soluzione 61°,34]; da cui, applicando la formula $M = K \frac{100 \cdot p}{P \cdot \Delta^t}$, K costante ebullioscopico del cloroformio uguale a 36,6:

Peso mol. calcolato per l'ossima $C_{16}H_{22}N_2O_5$: 322

Peso mol. trovato: 330

La sostanza è perfettamente bianca, d'aspetto sericeo, particolarmente soffice, molto solubile nel cloroformio e molto meno nel benzolo e negli altri solventi organici più comuni come l'etere, la ligroina e il solfuro di carbonio. Dall'alcool non molto diluito e bollente cristallizza magnificamente, per raffreddamento, in aghi raggruppati in masse di struttura fibrosa e fusibili, per quanto si bagnino un poco qualche grado prima, a 185° in liquido bruno. Bollita qualche minuto con acido cloridrico diluito, si idrolizza assai facilmente, mettendo in libertà idrossilammina riconoscibile dipoi alla riduzione del liquido di Fehling e meglio, in modo assolutamente caratteristico, seguendo il procedimento suggerito da Bamberger (3).

(1) W. Landsberger, Berichte *31*, 458 (1898). Z. anorg. *17*, 424 (1898).

(2) Non si può fare la determinazione in benzolo perchè in questo solvente, come è risultato da una prima esperienza per la quale si è trovato naturalmente un peso molecolare assai più elevato (390) del calcolato (322), la sostanza non si scioglie bene nelle proporzioni all'incirca richieste per l'applicazione del metodo di W. Landsberger.

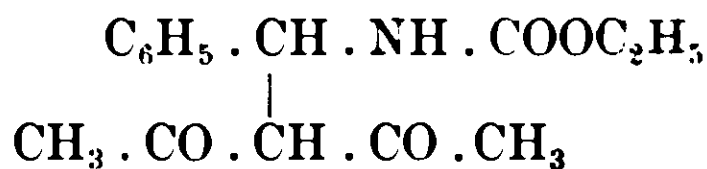
(3) Berichte XXXII, 1805 (1889). Questo processo di Bamberger consiste nel trattare con acetato sodico in eccesso direttamente la soluzione acida per acido cloridrico, in cui si vuol ricercare l'idrossilammina, nell'aggiungere poi una traccia di cloruro di benzoile, agitando subito dopo per circa un minuto, sino a scomparsa dell'odore pungente, o nel trattare infine, prima di nuovo con acido cloridrico diluito, e poi con alcune gocce di cloruro ferrico che reagendo in quelle condizini con l'acido bonzidrossammico

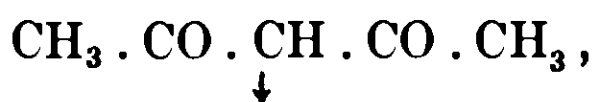
$$C_6H_5 . C(:NOH) . OH,$$

formatosi per l'azione del cloruro di benzoile sull'idrossilammina, impartisce ai liquido la nota colorazione rosso-violetta.

Azione della idrossilammina sull'estere benzilidenuretaneacetilacetone $C_{15}H_{19}NO_4$.

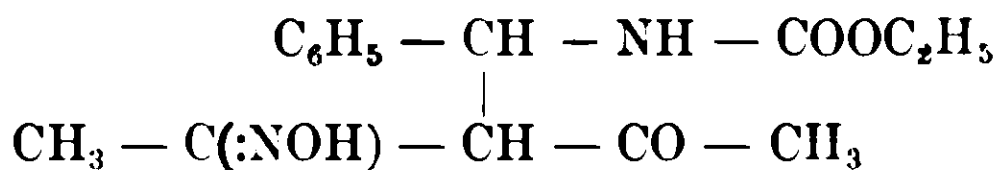
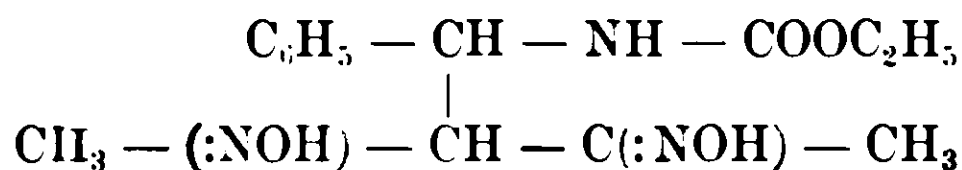
Anche in questo caso come nel precedente, considerata come giusta la seguente struttura proposta per l'estere benzilidenuretaneacetilacetone:

$$\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,CH\,.\,NH\,.\,COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3\,.\,CO\,.\,CH\,.\,CO\,.\,CH_3 \end{array}$$

nella cui molecola così costituita figura il complesso atomico:

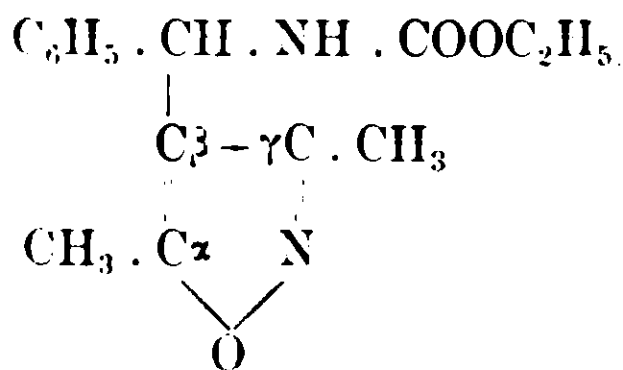
$$CH_3\,.\,CO\,.\,\underset{\downarrow}{CH}\,.\,CO\,.\,CH_3\,,$$

c'era a parer mio più che ragione per supporre, per tutto quello che si sa dell'azione dell'idrossilammina sull'acetilacetone [1], che si formasse, prescindendo pure da ogni considerazione di stereoisomeria, un qualche prodotto monossimico:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - CH - NH - COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 - C(:NOH) - CH - CO - CH_3 \end{array}$$

o biossimico:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - CH - NH - COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 - (:NOH) - CH - C(:NOH) - CH_3 \end{array}$$

o meglio e più probabilmente secondo le osservazioni di Claisen (loc. cit.) un derivato complesso $\alpha\,.\,\beta\,.\,\gamma$. sostituito del nucleo dell'« isoossiazolo » e precisamente il seguente:

α.γ.dimetil-β.benzilidenidrouretaneisoossiazolo,

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,.\,CH\,.\,NH\,.\,COOC_2H_5 \\ \quad | \\ \quad C\beta - \gamma C\,.\,CH_3 \\ CH_3\,.\,C\alpha \quad N \\ \qquad \diagdown \diagup \\ \qquad\ O \end{array}$$

(1) Beilstein u. ed. I, 1033 — Suppl. I, 558.
Combes — Ann. de Chim. et de Ph. 1887, 215.
Zedel — Berichte XXI, 2178.
Claisen — Berichte XXIV, 3907.
Harries e Haga — Berichte XXXI, 550.
Harries e Haga — Berichte XXXII, 1192.
Claisen e Lowmann — Berichte XXI, 1149.
Claisen e Stock — Berichte XXIV, 130.

L'esperienza ha confermato pienamente tali congetture dimostrando che l'idrossilammina, per quanto in certe condizioni possa dar luogo alla formazione di prodotti monossimici intermedi poco stabili, pure isolabili temporaneamente, dà in generale come prodotto stabile e finale della sua reazione con l'estere benzilidenuretaneacetilacetone il derivato previsto α.β.γ. sostituito del nucleo dell'isoossiazolo.

Preparazione I. Gr. 5,54 di estere benzilidenuretaneacetilacetone (1 mol.), in parte disciolti e in parte sospesi in circa 70 cmc. di alcool diluito (30 % in voi.), furono trattati con gr. 3,20 (2 mol. abbondanti) di cloridrato di idrossilamina e con la quantità esattamente corrispondente gr. 2,44 (1 mol. abbondante) di carbonato sodico secco. Dopo, agitando di tanto in tanto, si riscaldò a bagnomaria per un'ora circa e in questa maniera sul fondo del recipiente si depositò un olio molto denso e tendente a rapprendersi sempre più col tempo. In capo a due giorni, si trattò a caldo con moltissima acqua il liquido stesso di reazione contenente l'olio pressochè solidificato e in questo modo l'olio in parte si sciolse e in parte si rapprese del tutto, mentre dal liquido acquoso vennero poi giù lentissimamente, in qualche settimana, dei minutissimi cristallini prismatici, pesanti, duri e fusibili con decomposizione a 175° in un liquido bruno.

All'analisi :

I. gr. 0,6157 di sostanza, col metodo di Jodlbauer, richiesero infine cmc. 40 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.

II. gr. 0,4293 di sostanza richiesero con lo stesso metodo cmc. 29 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.

Da cui su cento parti:

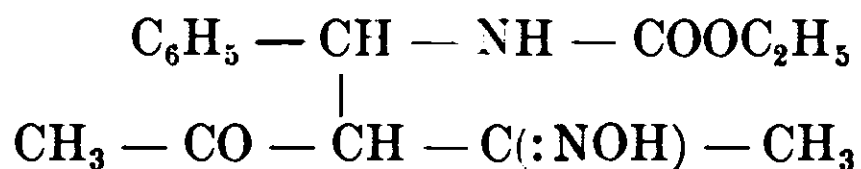
	Trovato		Calcolato per la monossima
	I	II	$C_{15}H_{20}N_2O_4$
Azoto	9,09	9,45	9,58

Determinazione del peso molecolare col metodo di W. Landsberger: gr. 0,3047 di sostanza disciolti in gr. 27,79 di cloroformio provocarono un innalzamento del punto di ebullizione Δ^t di 0°,14 [p. e. solvente 61°,15; p. e. soluzione 61°,29], da cui:

Peso mol. trovato	Peso mol. calcolato per la monossima $C_{15}H_{20}N_2O_4$
286	292

Questa sostanza, p. f. 175°, perfettamente bianca e solubile più o meno nei comuni solventi organici, bollita con gli acidi s'idroliz-

zava facilmente mettendo in libertà idrossilamina riconoscibile alla riduzione del Fehling o meglio col processo suaccennato di Bamberger. Lasciata però a sè col tempo si alterava perdendo man mano la sua fisonomia e le sue proprietà di composto ossimico, abbassando simultaneamente grado a grado il suo punto di fusione, peraltro molto indeciso, sino dopo qualche mese, a rimanere costante a 94°-95°. Sebbene dunque per le ricerche classiche di Claisen ([1]) e qualche spunto polemico di Zedel ([2]), potesse sembrare poco probabile la formazione di una monossima anche instabile, analoga alla discussa monossima dell'acetilacetone di Combes ([3]), e dovesse invece sembrare molto più probabile la formazione di un derivato isoossiazolico o quanto meno di una biossima ([4]), il composto alterabile p. f. 175°, isolato nelle condizioni suddescritte, per quanto per ora non sia stato studiato a fondo, deve secondo me tuttavia riguardarsi, per effetto anche delle sole ricerche eseguite, prescindendo pure da considerazioni steriche, come una monossima dell'estere benzilidenuretaneacetilacetone della seguente struttura :

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - CH - NH - COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 - CO - CH - C(:NOH) - CH_3 \end{array}$$

PREPARAZIONE II. Gr. 27,7 di estere benzilidenuretaneacetilacetone (1 mol.) di fresco preparato precisamente secondo le norme descritte già a suo tempo ([5]), disciolti completamente a caldo in alcool diluito, furono trattati con gr. 14 (2 mol. abbondanti) di cloridrato di idrossilamina e con la quantità corrispondente (1 mol. abbondante) gr. 10,67 di carbonato sodico secco. Il prodotto della reazione peraltro, ottenuto seguendo di poi esattamente le prescrizioni indicate nella preparazione (I), non mostrò di voler cristallizzare lentamente dall'acqua come il precedente, p. f. 175°, e fuse poi in seguito a purificazioni sommarie a 92°-93° a una temperatura cioè presso a poco uguale o di pochissimo inferiore a quella a cui fonde l'estere benzilidenuretaneacetilacetone grezzo. Sopra questo prodotto della prepara-

([1]) Berichte XXIV, 8907.
([2]) Berichte XXI, 2178.
([3]) Ann. de Chim. et de Ph. 1887, 215.
([4]) Berichte XXXII, 1192 e XXXI, 550.
([5]) Gazz. Ch. It. XLI, II, 87.

zione (II), fondente a 92°-93°, ottenuto con soddisfacente rendimento, e ritenuto senza procedere ad ulteriori e più accurate indagini, per estere benzilidenuretaneacetilacetone, sfuggito in quelle condizioni all'azione deil'idrossilammina, tornai nuovamente a fare agire detto reattivo precisamente così:

Preparazione III. gr. 15,02 (1 mol.) di estere benzilidenuretaneacetilacetone ricuperato nella preparazione precedente, sciolti a caldo in cmc. 175 di alcool diluito (40 °/₀ in voi.) più qualche altro centimetro cubo di alcool ordinario a 95°, furono trattati con gr. 7,53 (2 mol.) di cloridrato di idrossilammina e subito dopo con gr. 5,75 (1 mol.) di carbonato sodico secco, agitando con precauzione, acciocchè lo sviluppo di CO_2 non producesse proiezioni e riscaldando dipoi per circa un'ora a bagnomaria.

Però anche in queste condizioni, del resto molto simili a quelle della preparazione (II) antecedente, si separò pure un olio da cui si ebbe col tempo la stessa sostanza fusibile a 92°-93° ritenuta per estere benzilidenuretaneacetilacetone impuro, immutato. Allora su questo stesso prodotto, il quale peraltro bollito con gli acidi non s'idrolizzava, non mostrando cioè il comportamento generale delle ossime, tentai di nuovo l'azione dell'idrossilamina, onde riottenere il primo composto altofondente a 175°, variando in questo modo le condizioni dell'esperienza.

Preparazione IV. Gr. 7,83 (1 mol.) di sostanza (a tanto si era ridotta la quantità primitiva di estere impiegata nella preparazione II) si sciolsero a caldo in 25 cmc. di alcool ordinario a 95° ed in questa soluzione alcoolica appena raffreddata, si fece gocciolare una soluzione ottenuta sciogliendo in cmc. 10 di acqua distillata, gr. 3,92 (2 mol.) di cloridrato di idrossilamina e gr. 8 (2 mol. abb.) di acetato sodico cristallizzato $C_2H_3O_2Na . 3H_2O$. Anche in questa maniera però si ottenne la stessa sostanza, p. f. 92°-93°, sulla presunta identità della quale peraltro sorsero dei dubbi. Sottoposta allora ad un esame più accurato, si constatò facilmente che essa per quanto non s'idrolizzasse con gli acidi liberando idrossilamina, riconoscibile alla riduzione del Fehling o mediante il procedimento suddescritto di Bamberger, fatto questo di cui sino allora si era tenuto conto per escludere la sua natura ossimica, purtuttavia a differenza dell'estere benzilidenuretaneacetilacetone [1] per il quale era scambiata, anco prescin-

[1] Gazz. chim. it., XLI, II, 87.

dendo dalla piccola differenza nel punto di fusione, resisteva bene all'azione degli alcali senza decomporsi e senza sciogliersi, non dava la reazione cromatica con cloruro ferrico, e non aveva infine nei comuni solventi organici usati, gli identici caratteri di solubilità. Si completò allora la sua purificazione per cristallizzazione dall'alcool ordinario a 95°, da cui si depose lentamente, in qualche giorno, in grossi cristalli prismatici, ben sviluppati, duri, pesanti e fusibili costantemente anche in seguito a nuove cristallizzazioni a 94°-95°. Essiccata poi alla stufa a una temperatura di circa 80° sino a costanza di peso, la sostanza diede all'analisi elementare i seguenti risultati:

I. Gr. 0,259 di sostanza fornirono gr. 0,6205 di CO_2 e gr. 0,1609 di H_2O.

II. Gr. 0,2865 di sostanza diedero gr. 0,6888 di CO_2 e gr. 0,1761 di H_2O.

III. Gr. 0,5073 di sostanza, col metodo di Jodlbauer, richiesero infine cmc. 36 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.

IV. Gr. 0,3280 di sostanza consumarono infine con lo stesso metodo, cmc. 23,5 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.

Per cui su cento parti:

	Trovato				Calcolato per il derivato isoossiazolico $C_{15}H_{18}N_2O_3$
	I	II	III	IV	
Carbonio	65,33	65,56	—	—	65,69
Idrogeno	6,90	6,82	—	—	6,56
Azoto	—	—	9,93	10,03	10,21

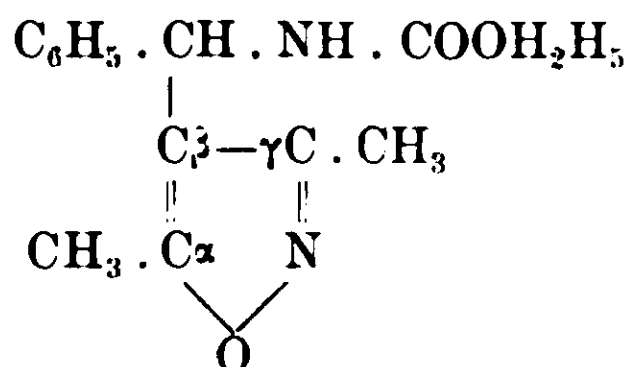
Determinazione del peso molecolare col metodo di W. Landsberger.

Gr. 0,4982 di sostanza disciolti in gr. 17,08 di benzolo provocarono un innalzamento del punto di ebullizione Δt di 0°,26 [p. e. benzolo 80°,09; p. e. soluzione 80°,35], da cui, K costante ebullioscopica del benzolo uguale a 26,1:

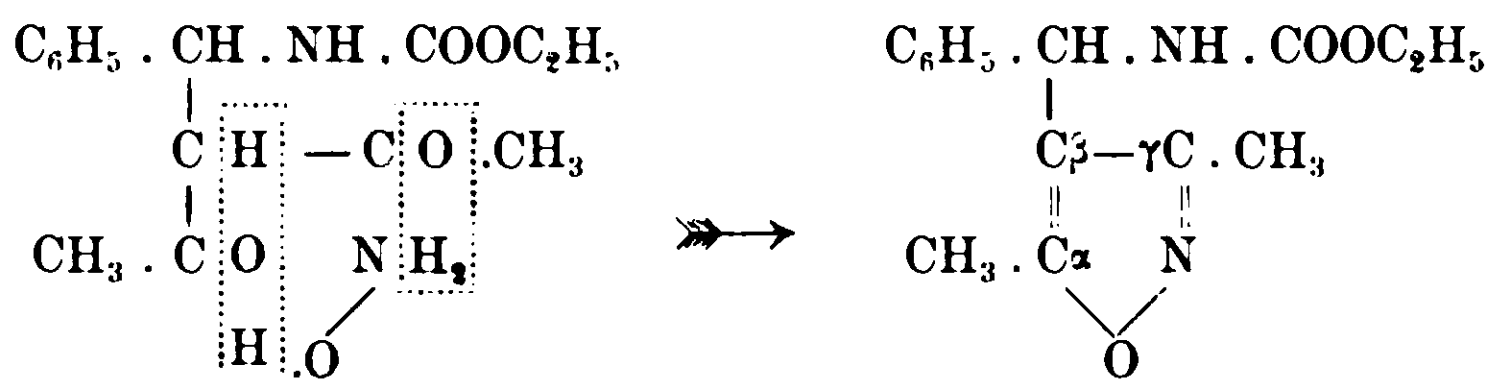
Peso mol. trovato	Peso mol. calcolato per il derivato isoossiazolico $C_{15}H_{18}N_2O_3$
292	274

Orbene questo composto $C_{15}H_{18}N_2O_3$ p. f. 94°-95° così studiato e analizzato deve senza dubbio considerarsi, in armonia con le previsioni fatte, date le ricerche fondamentali di Claisen (loc. cit.), come un derivato $\alpha.\beta.\gamma.$ sostituito del nucleo dell'«isoossiazolo», che io denominerò:

α . γ . dimetil-β.benzilidenidrouretaneisoossiazolo

```
C6H5 . CH . NH . COOH2H5
        |
        Cβ—γC . CH3
        ||     ||
CH3 . Cα       N
         \    /
           O
```

e che si è formato assai facilmente nelle condizioni suaccennate, per l'azione di una sola molecola di idrossilammina sopra una molecola di estere benzilidenuretaneacetılacetone, meno due molecole di acqua, secondo lo schema seguente:

1 mol. di estere + 1 mol. d'idrossilammina → *α.γ.dimetil-β.benzilidenidrouretaneisoossiazolo*

```
C6H5 . CH . NH . COOC2H5                   C6H5 . CH . NH . COOC2H5
       |                                          |
       C [H]  — C [O] .CH3                        Cβ—γC . CH3
       |                             ⟶           ||     ||
CH3 . C [O]     N [H2]                     CH3 . Cα      N
                /                                   \   /
        [H] . O                                       O
```

Constatato in tal guisa che il prodotto per un momento supposto estere benzilidenuretaneacetilacetone immutato, sfuggito all'azione dell'idrossilammina, altro invece non era che un derivato isoossiazolico facilissimo ad ottenersi, come risulta dalla preparazione (II), volli tentare di isolare di nuovo il prodotto ossimico primo esaminato p. f. 175°, onde meglio chiarire le condizioni precise della sua formazione. A tal uopo instituii ancora una numerosa serie di esperienze, cercando naturalmente di mettermi nelle stesse condizioni nelle quali fu fatta la prima preparazione (I), e riuscii talora ad avere dei prodotti fusibili appena preparati, per quanto indecisamente da 120° a 140° sino a 167°, i quali certo per le loro proprietà, principalmente per quella di idrolizzarsi per l'azione degli acidi liberando idrossilammina, erano costituiti di un miscuglio in massima parte del composto p. f. 175° e del composto p. f. 94°-95°. Tali prodotti grezzi ossimici riottenuti, dai quali peraltro stimai inutile isolare di nuovo la forma pura p. f. 175° già separata e riconosciuta come instabile, lasciati a sè col tempo abbassavano tutti il loro punto di fusione al disotto di 100°, trasformandosi evidentemente nel composto isoossiazolico 94°-95°, riconoscibile oltre che dal punto di fusione

anche dalle sue proprietà quali l'insolubilità negli alcali e la stabilità verso gli acidi per azione dei quali non s'idrolizzava affatto a differenza delle ossime.

Quanto poi alle condizioni precise nelle quali si forma di preferenza, per quanto sempre intermediariamente la monossima 175°, invece del derivato isoossiazolico 94°-95°, ben poco ho da aggiungere a quanto già è stato esposto assai dettagliatamente nelle preparazioni (I) e (II) fatte pressochè nelle stesse condizioni. Quello che solo posso ancora osservare anche come espressione e significato delle numerose esperienze non descritte, è che la monossima, p. f. 175°, si forma con difficoltà preferibilmente solo in presenza di poco alcool e molta acqua, in soluzione neutra o leggermente alcalina e che il derivato isoossiazolico, p. f. 94°-95°, invece si forma facilmente in presenza di molto alcool, in soluzione neutra o leggermente acida o alcalina.

Del resto per l'azione dell'idrossilammina sull'estere benzilidenuretaneacetilacetone, non è affatto escluso che possano formarsi anche altri prodotti, magari isomeri, oltre ai due isolati e studiati. Io però dato lo scopo di queste ricerche, scopo che sarà meglio chiarito in altra pubblicazione, non ho voluto approfondire troppo questo studio.

Infine poichè non son riuscito ad isolare con sicurezza nuovi composti o quantomeno ad ottenerli cristallini o in modo da poterli facilmente purificare e studiare, taccio di numerosi altri tentativi e ripetute esperienze fatte intorno all'azione dell'idrossilammina sopra esteri dello stesso tipo, quali l'estere benzilidenuretanbenzoilacetico ed etilidenuretaneacetilacetone, tanto più che i risultati, per quanto frammentari di queste esperienze, sono in buon accordo con quelli ottenuti e riferiti relativamente agli esteri benzilidenuretaneacetilacetone e benzilidenuretaneacetacetico.

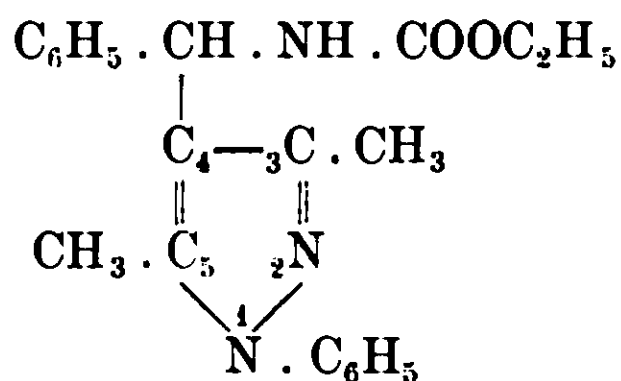
Azione della fenilidrazina sugli esteri benzilidenuretaneacetilacetone $C_{15}H_{19}NO_4$ *e benzilidenuretaneacetacetico* $C_{16}H_{21}NO_5$.

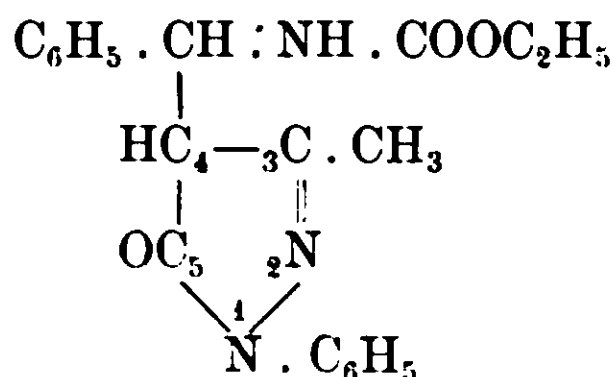
(In collaborazione con il laureando Manlio Rocchi).

Per azione della fenilidrazina sugli esteri benzilidenuretaneacetilacetone $C_{15}H_{19}NO_4$ e benzilidenuretaneacetacetico $C_{16}H_{21}NO_5$, a dir vero ci aspettavamo, per ragioni analoghe a quelle esposte a proposito dell'azione dell'idrossilammina sui due stessi composti, di arri-

vare con facilità rispettivamente a derivati pirazolici ([1]) e pirazolonici ([2]) complessi di questa natura:

1fenil-3,5dimetil-4benzilidenidrouretanpirazolo:

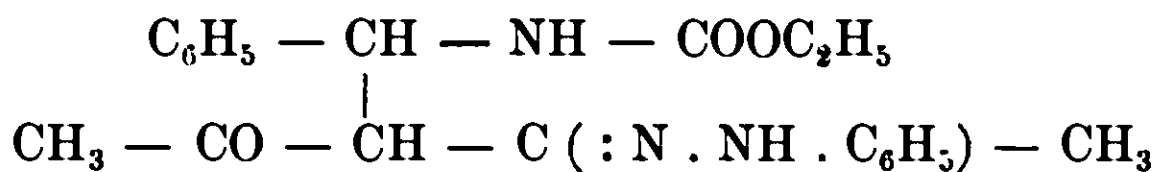
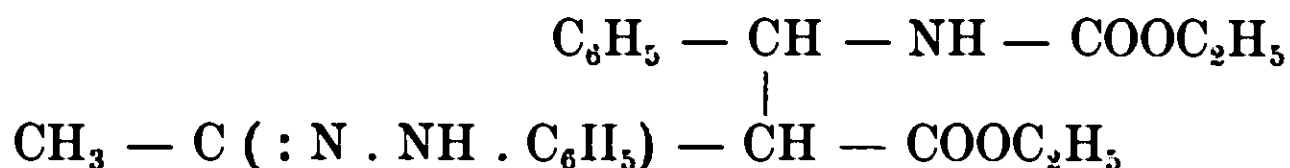
$$
\begin{array}{l}
\quad\; C_6H_5 \,.\, CH \,.\, NH \,.\, COOC_2H_5 \\
\qquad\quad\;\, | \\
\qquad\quad C_4 - {}_3C \,.\, CH_3 \\
\qquad\quad\;\, \| \qquad \| \\
CH_3 \,.\, C_5 \quad {}_2N \\
\qquad\quad\;\; \diagdown {}_1 \diagup \\
\qquad\qquad N \,.\, C_6H_5
\end{array}
$$

1fenil-3metil-4benzilidenidrouretanpirazolone:

$$
\begin{array}{l}
\quad\; C_6H_5 \,.\, CH \,:\, NH \,.\, COOC_2H_5 \\
\qquad\quad\;\, | \\
\qquad HC_4 - {}_3C \,.\, CH_3 \\
\qquad\quad\;\, | \qquad \| \\
\qquad OC_5 \quad {}_2N \\
\qquad\quad\;\; \diagdown {}_1 \diagup \\
\qquad\qquad N \,.\, C_6H_5
\end{array}
$$

Invece nella stessa guisa per cui composti analoghi quali gli esteri benzalanilacetacetici ([3]), per quanto in condizioni speciali e per via indiretta, avevano potuto formare dei fenilidrazoni e non i corrispondenti derivati pirazolonici sostituiti, noi con facilità abbiamo ottenuto direttamente, per reazione di una sola molecola di fenilidrazina rispettivamente sopra una molecola di estere benzilidenuretaneacetilacetone e di estere benzilidenuretaneacetacetico, per l'eliminazione di una sola molecola di acqua, i seguenti normali fenilidrazoni:

monofenilidrazone dell'estere benzilidenuretaneacetilacetone:

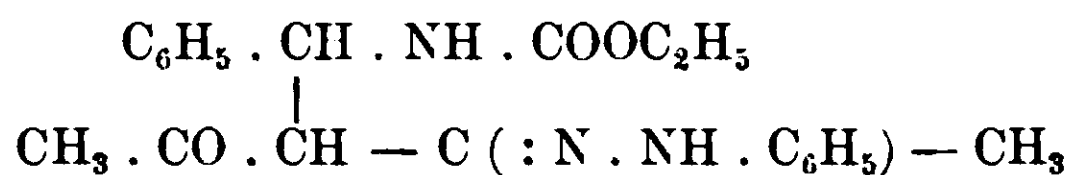
$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad C_6H_5 - CH - NH - COOC_2H_5 \\
\qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\
CH_3 - CO - CH - C\,(\,:N \,.\, NH \,.\, C_6H_5) - CH_3
\end{array}
$$

e *fenilidrazone dell'estere benzilidenuretaneacetacetico:*

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5 - CH - NH - COOC_2H_5 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; | \\
CH_3 - C\,(\,:N \,.\, NH \,.\, C_6H_5) - CH - COOC_2H_5
\end{array}
$$

([1]) Beilstein u. ed. IV, 779.
Combes, Bl. *50*, 145.
([2]) Beilstein u. ed. IV, 688.
L. Knorr, Berichte XVI, 2597.
L. Knorr, Liebig's Ann. *238*, 137.
L. Knorr e C. Klotz, Berichte XX. 2545.
([3]) Gazz. Chim. It. XXIX, II, 28.

Quanto poi, diciamo così, alle spiegazioni di tale singolare comportamento, sulle quali d'altro canto riteniamo superfluo per ora discutere troppo e soffermarci a lungo, prescindendo pure per un momento dall'influenza delle condizioni sperimentali scelte, sembraci, tanto per assegnare un qualche significato più preciso alla solita frase degli « impedimenti sterici » a cui altrimenti dovremmo pur ricorrere in questo caso, che possa farsi quest'ipotesi: che cioè per molecole così complesse quali quelle degli esteri benzalanilacetacetici surricordati o degli esteri benzilidenuretaneacetilacetone e benzilidenuretaneacetacetico di cui noi ci occupiamo, avvenuta che sia la formazione di un fenilidrazone normale, fase prima della reazione con la fenilidrazina, i numerosi complessi atomici costituenti la molecola, in forza di mutue attrazioni, si orientino nello spazio disponendosi in modo da non permettere l'anidrizzazione molecolare necessaria per le rispettive chiusure ad anello pirazolico e pirazolonico. E tale ipotesi, tornando un passo addietro, spiegherebbeci naturalmente nella stessa guisa, la formazione pure assai strana dell'ossime sopradescritte dell'estere benzilidenuretaneacetacetico e benzilidenuretaneacetilacetone, stabile la prima e instabile la seconda, invece dei rispettivi derivati $\alpha.\beta.\gamma.$ sostituiti dell'« isoossiazolone » e dell'« isoossiazolo ».

Monofenilidrazone dell'estere benzilidenuretaneacetilacetone, p. f. 149°-150°

$$\begin{array}{l} \qquad\quad C_6H_5 . CH . NH . COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\;\, | \\ CH_3 . CO . CH - C (: N . NH . C_6H_5) - CH_3 \end{array}$$

Gr. 9,43 di fenilidrazina (2 mol.) si sciolsero in un ugual volume di acido acetico al 50 %, raddoppiando di poi il volume totale della soluzione con acqua distillata.

A questa soluzione così diluita si aggiunse allora qualche altro centimetro cubo di acido acetico al 50 % e di alcool ordinario a 95° e poi, sempre rimescolando ben bene con una grossa bacchetta di di vetro, si aggiunse la quantità calcolata, gr. 12,1 (1 mol.) di estere benzilidenuretaneacetilacetone diligentemente all'uopo polverizzato. Evidentemente in queste condizioni, rimescolando così a freddo, l'estere reagì con la soluzione di acetato di fenilidrazina divenendo prima appiccicaticcio e poi melmoso sino a trasformarsi addirittura in un olio molto denso facilmente solidificabile in qualche ora. Dopo un paio di giorni di riposo, il prodotto della reazione, frantumato e pestato accuratamente con la grossa bacchetta di vetro, si separò per

filtrazione alla pompa lavando con molta acqua distillata, e si cristallizzò di poi dall'alcool ordinario a 95° e bollente, da cui si depose in in aghi raggruppati in masse di struttura raggiata e fusibili, dopo varie cristallizzazioni, costantemente a 149°-150° in un liquido giallognolo con leggera decomposizione. Seccato in una stufa alla temperatusa di 90° circa sino a costanza di peso, il prodotto purissimo, p. f. 149°-150°, diede poi all'analisi i seguenti risultati:

I. Gr. 0,241 di sostanza fornirono gr. 0,6095 di CO_2 e gr. 0,1581 di H_2O.

II. Gr. 0,1384 di sostanza consumarono infine cmc. 11 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.

III. Gr. 0,2776 di sostanza consumarono infine cm. 22 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.

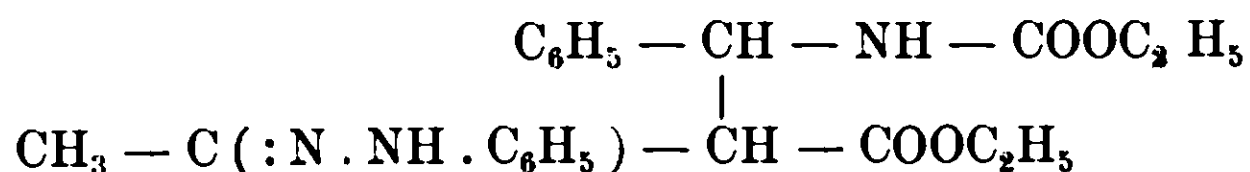
Onde su cento parti:

	Trovato			Calcolato per il fenilidrazone
	I	II	III	$C_{21}H_{25}N_3O_3$
Carbonio	68,97	—	—	68,66
Idrogeno	7,28	—	—	6,81
Azoto	—	11,12	11,09	11,44

Questo fenilidrazone, p. f. 149°-150°, è leggermente colorato in giallo, solubilissimo in cloroformio, un po' meno in benzolo ed alcool e meno ancora nelle ligroine.

Per ebullizione con acido cloridrico si idrolizza facilmente mettendo in libertà fenilidrazina [1] separabile dipoi dal liquido di reazione all'uopo alcalinizzato e riconoscibile per le sue proprietà, principalmente quella di ridurre in modo caratteristico il liquido di Fehling già a freddo e con sviluppo di azoto.

Fenilidrazone dell'estere benzilidenuretaneacetacetico, p. f. 136°-137°

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5 - CH - NH - COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; | \\ CH_3 - C(:N.NH.C_6H_5) - CH - COOC_2H_5 \end{array}$$

La preparazione di questo derivato riuscì bene nella stessa maniera, usando l'identico procedimento minutamente descritto a proposito del monofenilidrazone precedente. Senonchè in tal caso naturalmente si fece agire una sola molecola, per quanto abbondante, di acetato di fenilidrazina sopra una molecola di estere benzilidenure-

[1] E Fischer - Berichte XXII, 3218.

taneacetacetico c il prodotto grezzo invece che dall'alcool si purificò per ripetute cristallizzazioni dal benzolo bollente da cui si depose lentamente in aghi raggruppati pure in masse di struttura fibroso-raggiata e fusibili costantemente a 136°-137°.

All'analisi:

I gr. 0,2323 di sostanza diedero gr. 0,57 di CO_2 e gr. 0,1519 di H_2O.
II gr. 0,2834 di sostanza diedero gr. 0,6941 di CO_2 e gr. 0,1837 di H_2O.
Ili gr. 0,46 di sostanza richiesero infine cmc. 34 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.
IV gr. 0.2578 di sostanza richiesero infine cmc. 18,5 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale.

Per cui su cento parti:

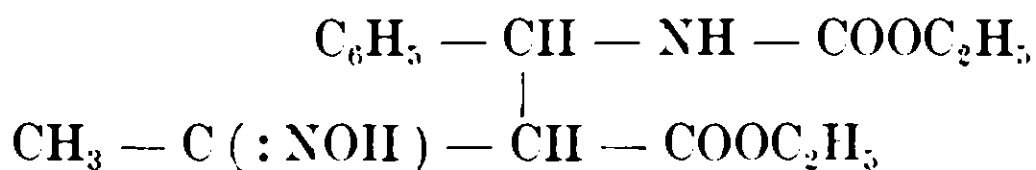
	Trovato				Calcolato per il fenilidrazone
	I	II	III	IV	$C_{22}H_{27}N_3O_4$
Carbonio	66,91	66,79	—	—	66,49
Idrogeno	7,26	7,20	—	—	6,80
Azoto	—	—	10,34	10,04	10,57

Determinazione del peso molecolare col metodo di W. Landsberger. Gr. 0,49 di sostanza disciolti in gr. 11 di benzolo provocarono un innalzamento del punto di ebullizione Δ^t di 0°,30 [p. e. benzolo 80°,30; p. e. soluzione 80°,60] da cui, K costante ebullioscopica del benzolo uguale a 26,1:

Peso mol. calcolato per il fenilidrazone $C_{22}H_{27}N_3O_4$: 397
Peso mol. trovato: 387

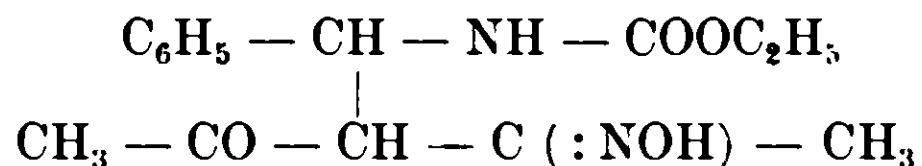
CONCLUSIONI

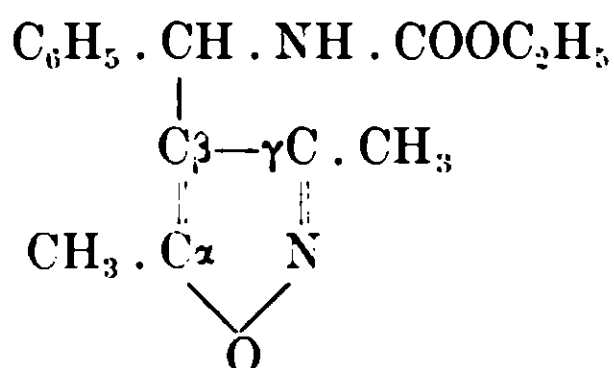
1. Per azione deil'idrossilammina sull'estere benzilidenuretaneacetacetico, mentre si potè facilmente isolare e studiare un composto stabile $C_{16}H_{22}N_2O_5$, p. f. 185°, da considerarsi come una monossima della seguente struttura:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - CH - NH - COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 - C(:NOH) - CH - COOC_2H_5 \end{array}$$

non si ebbe affatto nelle condizioni descritte alcun indizio della formazione di un corrispondente derivato dal nucleo dell'« isoossiazolone ».

2. Per l'azione dell'idrossilammina sull'estere benzilidenuretane acetilacetone invece, nelle condizioni suesposte, si poterono isolare e studiare due composti. Il primo $C_{15}H_{20}N_2O_4$, p. f. 175°, si ottiene as-

sai difficilmente, è pochissimo stabile e deve considerarsi per le sue proprietà generali e il suo contenuto in azoto come la seguente monossima dell'estere benzilidenuretaneacetilacetone:

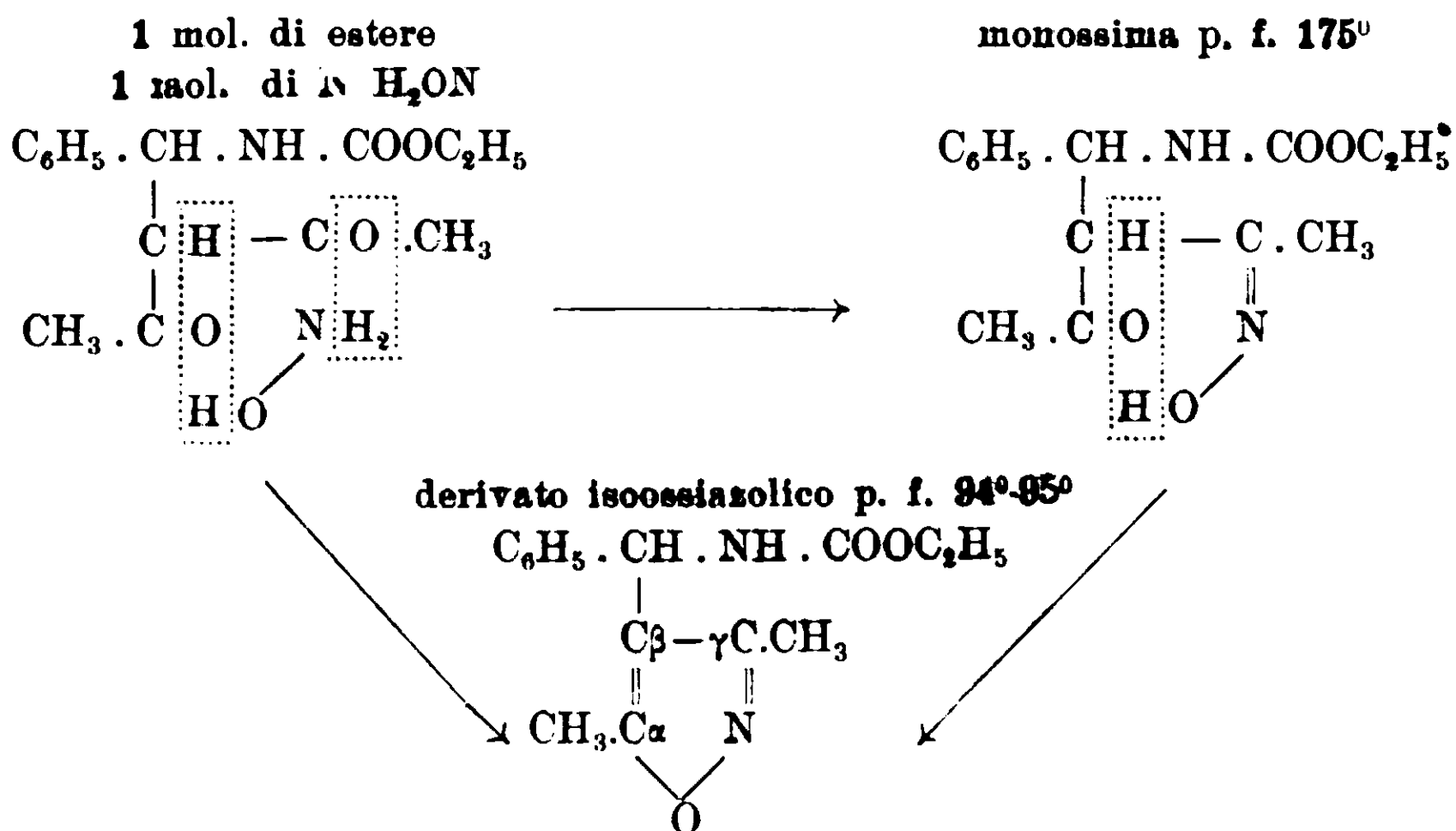
$$\begin{array}{c} C_6H_5 - CH - NH - COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 - CO - CH - C\,(:NOH) - CH_3 \end{array}$$

Il secondo $C_{15}H_{18}N_2O_3$, p. f. 94°-95°, si ottiene al contrario molto facilmente, è stabilissimo e corrisponde per la sua composizione quantitativa e il suo comportamento generale, per quanto per ora non studiato a fondo, a un derivato α. β. γ. sostituito del nucleo dell'« isoossiazolo » e precisamente ad un « α, γ dimetil - β benzilidenidrouretaneisoossiazolo » così costituito:

$$\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,CH\,.\,NH\,.\,COOC_2H_5 \\ | \\ C\beta - \gamma C\,.\,CH_3 \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3\,.\,C\alpha \quad N \\ \diagdown \diagup \\ O \end{array}$$

3. Il primo prodotto intermedio monoossimico, p. f. 175°, si trasforma inoltre con grande facilità, anche lasciato a sè spontaneamente nel secondo derivato isoossiazolico, p. f. 94°-95°, denominato « α, γ dimetil-β benzilidenidrouretaneisoossiazolo » che perciò è da considerarsi come il prodotto principale finale e stabile della reazione complessiva tra l'idrossilammina e l'estere benzilidenuretaneacetilacetone, reazione che avviene in ogni caso tra una sola molecola di idrossilammina ed una di estere, per eliminazione di una o di due molecole di acqua, a formare nel primo caso la monossima p. f. 175°, prodotto intermedio instabile, isolabile pure temporaneamente, e nel secondo caso il derivato isoossiazolico p. f. 94°-95° prodotto finale e stabile della reazione studiata, la quale forse meglio può essere espressa dallo schema seguente:

1 mol. di estere   **monossima p. f. 175°**
1 mol. di H_2ON

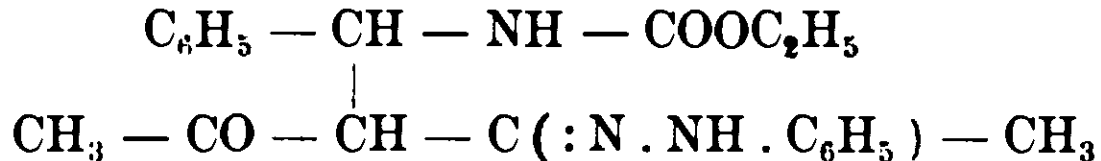
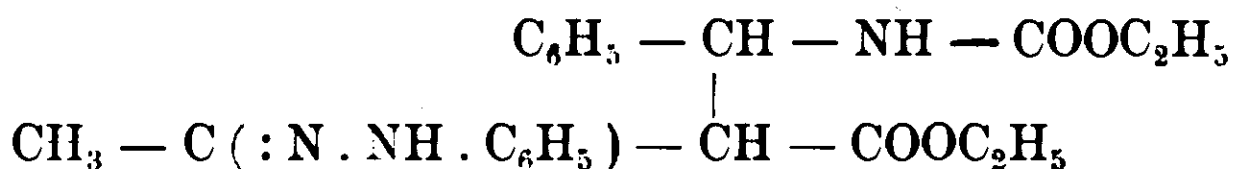
$$
\begin{array}{l}
C_6H_5 . CH . NH . COOC_2H_5 \\
\quad | \\
\quad C\,H - C\,O\,.CH_3 \\
\quad | \\
CH_3 . C\,O \quad N\,H_2 \\
\qquad H\,O
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{l}
C_6H_5 . CH . NH . COOC_2H_5 \\
\quad | \\
\quad C\,H - C . CH_3 \\
\quad | \qquad \| \\
CH_3 . C\,O \quad N \\
\qquad H\,O
\end{array}
$$

derivato isoossiazolico p. f. 94°-95°

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5 . CH . NH . COOC_2H_5 \\
\quad | \\
\quad C\beta - \gamma C.CH_3 \\
\quad \| \qquad \| \\
CH_3.C\alpha \quad N \\
\qquad O
\end{array}
$$

4. Per azione infine della fenilidrazina sugli esteri benzilidenuretaneacetilacetone e benzilidenuretaneacetacetico, nelle condizioni sopradescritte, si ottennero facilmente in luogo dei derivati complessi pirazolici e pirazolonici pronosticati, i corrispondenti normali fenilidrazoni: *monofenilidrazone dell'estere benzilidenuretaneacetilacetone* :

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad C_6H_5 - CH - NH - COOC_2H_5 \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \\
CH_3 - CO - CH - C(:N . NH . C_6H_5) - CH_3
\end{array}
$$

e fenilidrazone dell'estere benzilidenuretaneacetacetico :

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5 - CH - NH - COOC_2H_5 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
CH_3 - C(:N . NH . C_6H_5) - CH - COOC_2H_5
\end{array}
$$

Tali i risultati nudi e crudi delle ricerchè eseguite e descritte nella presente nota, sui quali per ora ci sembra prematuro erigere delle considerazioni e dei quali peraltro sarà tenuto debito conto in altra futura pubblicazione, allorquando saranno completamente noti anche i risultati di altre esperienze tuttora in corso sullo stesso argomento.

Pisa — Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università. — Settembre 1912.

Le leghe ternarie di ferro-manganese-rame.

Nota di N. PARRAVANO.

Lo studio completo termico e micrografico delle leghe binarie di ferro e rame è stato fatto da Sahmen (1). Secondo questo autore, ferro e rame sono miscibili in tutti i rapporti allo stato liquido e parzialmente allo stato solido, e il diagramma di fusione è del tipo IV di Roozeboom; nelle leghe già solidificate si compiono poi delle trasformazioni in corrispondenza dei punti di trasformazione del ferro.

Per le leghe di ferro-manganese e di manganese-rame rimando ai miei lavori precedenti sui sistemi ternari Fe-Ni-Mn (2) e Ni-Mn-Cu (3).

Come ho fatto per questi, neppure qui mi occuperò delle trasformazioni che si compiono allo stato solido, dato sopratutto lo scopo a cui mirano le presenti ricerche, le quali, ripeto, tendono a stabilire le basi per lo studio del diagramma di fusione delle leghe quaternarie di Fe-Ni-Mn-Cu.

Data la presenza di una lacuna di miscibilità allo stato solido in uno dei sistemi binari limiti è naturale che l'andamento generale dei fenomeni di cristallizzazione debba essere qui notevolmente diverso da quello incontrato nei sistemi Fe-Ni-Mn, e Ni-Mn-Cu con miscibilità completa allo stato solido. Siccome tutti e tre i metalli possono dare a due a due cristalli misti è da aspettarsi che dalle miscele ternarie si separeranno cristalli misti ternari, e che per aggiunta di manganese la lacuna di miscibilità della serie Fe-Cu andrà a mano a mano impiccolendosi sino a sparire. Cioè si avrà nelle miscele ternarie una lacuna di miscibilità la quale parte dal lato Fe-Cu, e, inoltrandosi nel triangolo, va verso il vertice Mn, dove essa viene a cessare quando la quantità di Mn — il quale è miscibile allo stato solido in tutti i rapporti sia con Fe che con Cu — contenuta nel miscuglio basta a produrre l'omogeneità dei cristalli. misti. (4)

Date le caratteristiche del sistema in discussione la curva di equilibrio univariante qui si abbassa dalla faccia Fe-Cu-t del nostro

(1) Zeit. Anorg. Ch. *57*, 9 (1908).
(2) Gazz. Chim. It. *42*, II, 367 (1912).
(3) Gazz. Chim. It, *42*, II, 335 (1912).
(4) Vedi Bruni - Rend. Acc. Lincei, [5] *9* 232 (1900).

prisma triangolare Fe-Mn-Cu-t verso l'interno del prisma, a differenza di quel che succede nel caso delle leghe ternarie di Fe-Ni-Cu studiate da Vogel, dove invece essa sale.

È questo il primo esempio di questo tipo che venga studiato sperimentalmente, e, ad illustrazione delle esperienze, ritengo perciò opportuno premettere delle considerazioni teoriche per dedurre i cammini di cristallizzazione dei vari miscugli di un sistema ternario di questo genere, e per chiarire i criteri di cui mi son servito per la costruzione del diagramma.

PARTE TEORICA.

Il sistema Fe-Mn-Cu rientra nel tipo 1 dei casi limiti di lacuna di miscibilità discussi da me e Sirovich [1].

Riferendomi a quanto è stato allora stabilito, dedurrò qui l'andamento della solidificazione dei miscugli dei diversi campi dalla posizione reciproca delle superficie ζ alle diverse temperature, analogamente a quel che ho fatto per le leghe ternarie di Ag-Sn-Pb [2].

La superficie ζ_l nel nostro caso è in ogni punto convessa verso il basso; la superficie ζ_s invece non è costantemente convessa, ma, fra i piani che la inviluppano, ve ne sono di quelli che la toccano in due punti inviluppando anche la superficie rigata detta superficie binodale. Una generatrice di questa superficie si dovrà trovare compresa nel piano ζ (Fe-Cu), e quindi sul lato Fe-Cu si dovranno trovare due punti coniugati della linea binodale.

Ad una temperatura tanto bassa che non siano possibili altro che miscugli allo stato solido il triangolo delle concentrazioni si mostrerà quindi diviso in due campi, l'uno esterno alla linea binodale, ove ogni miscuglio esiste stabilmente costituito di un unico solido, e l'altro compreso dentro la linea binodale, ove ogni miscuglio è scisso in due solidi.

Innalzando la temperatura le superficie ζ si abbassano, la ζ_l più rapidamente della ζ_s, in modo che ad un certo punto le due superficie si toccano. Questo primo contatto — dato che nel sistema preso a considerare è stato sperimentalmente stabilito che non esiste mi-

(1) Gazz. Ch. It., *41*. I, 621 (1911).
(2) Gazz. Ch. It., *42*. II. 28 (1912).

nimo ternario — deve avvenire nel piano limite ζ (Mn-Cu) in corrispondenza del minimo binario, che viene così ad essere anche il punto più basso della superficie di liquido del sistema ternario.

Per successivo innalzamento di temperatura la superficie ζ_l passa al disotto della ζ_s, ed allora è possibile tirare un piano tangente alle due superficie ζ, piano che, nel muoversi mantenendosi tangente ad esse superficie, inviluppa la superficie di regola individuando le linee di solido e di liquido a mezzo delle proiezioni sul triangolo delle concentrazioni dei punti di contatto di esso piano rispettivamente con le superficie ζ_s e ζ_l.

Nel triangolo delle concentrazioni si vengono così a stabilire diversi campi che si presentano simili a quelli segnati in fig. 1.

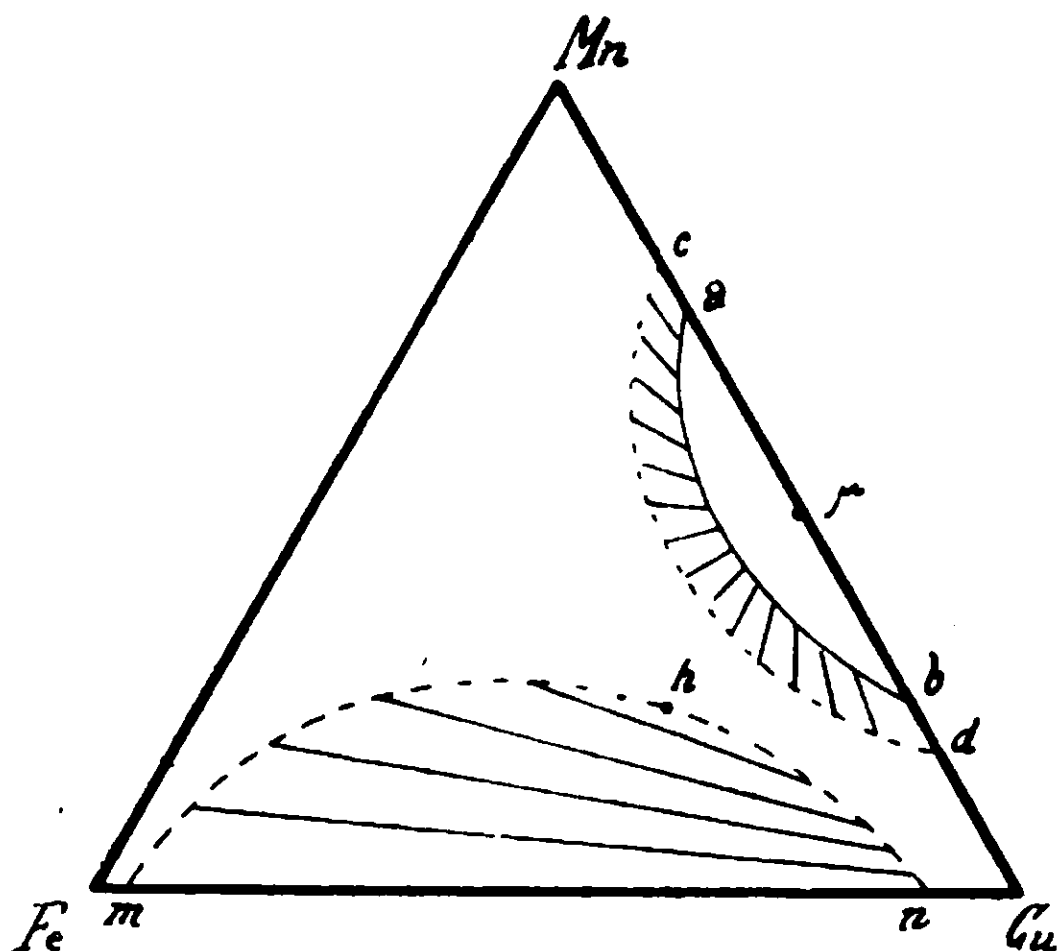



Fig. 1.

Nel campo attorniante il punto μ di minimo, e limitato dalla linea di liquido *ab*, ogni miscuglio che vi è compreso esiste stabilmente costituito di una unica fase liquida; nel campo della fascia eterogenea *cabd* ogni miscuglio che vi è compreso si scinde in una fase solida e una liquida; nel campo esterno a questa fascia e non compreso entro la linea binodale *mhn* ogni miscuglio esiste scisso in due fasi solide.

Elevando la temperatura la fascia binodale si sposta verso l'interno del triangolo fino a toccare con la sua linea di solido la linea binodale.

Questo primo contatto può avvenire o nel punto limite *h* di detta linea, o in un altro punto qualsiasi di essa: nel primo caso,

come sappiamo [1], per successivo aumento di temperatura si viene a generare un solo triangolo di tre fasi (due solidi- un liquido); nel secondo invece ne compaiono due che vanno via via allontanandosi l'uno dall'altro e che si volgono un lato di corrispondenza solido-liquido.

Questi triangoli di tre fasi, a mezzo del vertice di liquido, vanno descrivendo la linea di equilibrio univariante, la quale, ove il primo contatto fra la linea di solido e la linea binodale non avvenga nel punto limite di questa, presenterà un minimo.

Le notevoli difficoltà sperimentali che si incontrano nello studio di queste leghe non permettono di precisare la posizione della linea di equilibrio univariante, e di stabilire nettamente se esiste o no un minimo lungo di essa. Però, siccome nel complesso nulla porta ad ammettere l'esistenza di questo minimo, ne escluderò la possibilità dalla discussione che sto svolgendo e che vuole essere speciale per il caso studiato, ed ammetterò che il primo contatto fra la linea di solido e la linea binodale avvenga nel punto limite di questa.

Come ho detto, per aumento di temperatura si viene a generare un triangolo di tre fasi il quale volgerà il lato di corrispondenza solido-solido al lato Fe-Cu del triangolo delle concentrazioni, mentre la

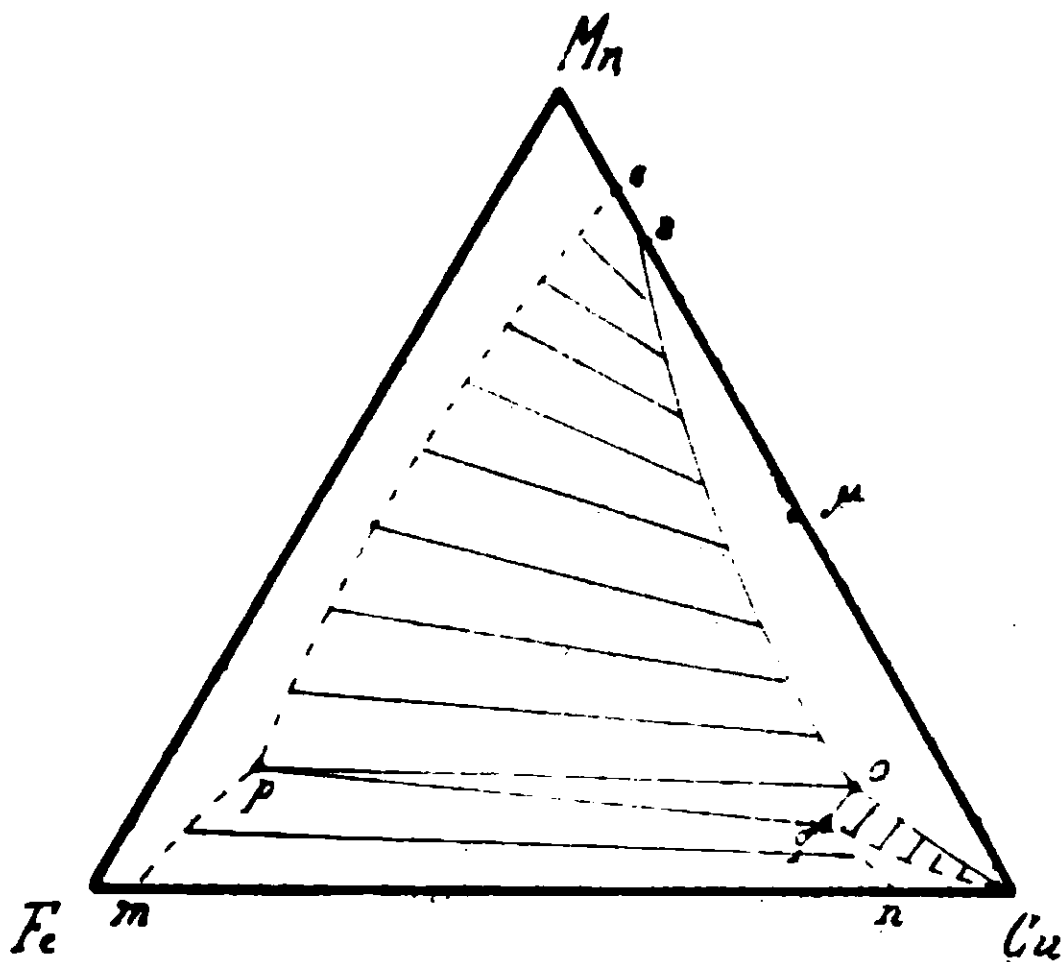



FIG. 2.

fascia eterogenea seguiterà a muoversi per portarsi sempre più dentro, finchè, alla temperatura di fusione del rame, la posizione del triangolo e della fascia eterogenea sarà quella indicata nella fig. 2.

[1] Gazz. Chim. It. *41*, I, 425 e 447 (1911).

Qui la linea di liquido e la linea di solido partono entrambe dal dal vertice Cu; il campo in cui i miscugli compresivi esistono stabilmente costituiti di una unica fase solida è diviso in due regioni ***Mn Fe m p c Mn*** e ***Cu n q Cu***, e la fascia eterogenea è scissa in due zone partentisi da detto triangolo ***pqo*** e terminanti l'una sul lato Mn-Cu e l'altra nel vertice Cu.

Per successivo innalzamento di temperatura quest'ultima zona della fascia eterogenea viene a terminare sul lato Fe-Cu, ed il campo di possibile esistenza dei miscugli costituiti da un solo solido nelle adiacenze del ramo *qn* della linea bidonale va diventando sempre più piccolo. In ultimo esso scompare, e questo avviene quando *q* si porta in *n* ed *o* si porta sul lato ***Fe-Cu*** sopra un punto del segmento *n Cu* che è il punto di trasformazione del sistema binario Fe-Cu.

Da questo momento in poi la fascia eterogenea si mostra costituita di una unica zona.

Il triangolo delle concentrazioni viene così ad essere diviso in tre soli campi: il campo dei miscugli esistenti stabilmente allo stato liquido attorno al vertice Cu, quello dei miscugli esistenti stabilmente scissi in un solido ed un liquido determinato dalla fascia eterogenea, e quello dei miscugli esistenti stabilmente costituiti di una unica fase solida.

Al punto di fusione del manganese, la fascia eterogenea mostra la linea di solido e quella di liquido che la limitano, concorrenti nel vertice Mn; per aumento di temperatura essa si sposta verso il vertice Fe terminando da una parte sul lato Fe-Cu e dall'altra sul lato Fe-Mn.

In ultimo, alla temperatura di fusione del ferro, la fascia scompare, e a temperature superiori qualunque miscuglio esiste solo costituito di un unico liquido.

Abbiamo visto così ad alcune temperature singolari le caratteristiche delle linee di liquido e di solido. In seguito mi servirò di quel che ho detto fin qui per tracciare le isoterme del sistema in questione, perchè, come si sa, le linee suddette altro non sono che linee isoterme; per ora voglio dedurne l'andamento della cristallizzazione dei miscugli dei diversi campi del sistema Fe-Mn-Cu.

Al solito considererò le due specie di solidificazione, quella di

prima specie che si ha quando solo il solido depositatosi per ultimo è in equilibrio col liquido, e quella di seconda specie che si ha quando tutto il solido depostosi è in equilibrio col liquido.

Solidificazione di prima specie. — La linea di equilibrio univariante, per le ipotesi fatte, scende con continuità dal lato Fe-Cu verso l'interno del triangolo delle concentrazioni. Il punto di trasformazione del sistema binario Fe-Cu è perciò punto di massimo di essa linea, ed almeno nei pressi di detto punto le tangenti alla linea condotte per i vertici di liquido dei triangoli di tre fasi quali si presentano alle varie temperature debbono essere esterne ai lati limitati dai solidi in equilibrio con i liquidi individuati da detti vertici.

Con l'internarsi della linea univariante nel triangolo delle concentrazioni non si può prevedere se le tangenti manterranno questa posizione, o se andranno a porsi fra detti lati, ed anche sperimentalmente sarà impossibile decidere la questione nei casi dubbi.

Come è noto, il presentarsi la tangente alla linea di equilibrio univariante condotta per il vertice di liquido compresa o no fra i lati del triangolo di tre fasi importa che la reazione che si compie lungo la linea univariante sia

$$\text{liquido } o = \text{cristallo } q + \text{cristallo } p.$$

oppure

$$\text{liquido } o + \text{cristallo } p = \text{cristallo } q.$$

Questa seconda è le reazione che certamente si compie, almeno nei pressi del punto invariante del sistema Fe-Cu; e siccome nulla ci autorizza a ritenere che essa si cambi nell'altra, ammetteremo, analogamente a quel che ha fatto Vogel, che lungo tutta la linea di equilibrio univariante la reazione decorra in questo senso.

Ciò porta di conseguenza che ogni miscuglio che giunge su di un punto della linea univariante con un angolo dato dall'angolo che la tangente alla linea univariante in quel punto fa col lato analogo a *po* del relativo triangolo di tre fasi, se ne allontana subito dopo con un angolo dato dall'angolo che la tangente stessa fa col lato analogo al lato *qo* del detto triangolo di tre fasi.

Ciò premesso è facile immaginare come saranno i cammini di cristallizzazione del sistema Fe-Mn-Cu. Essi cioè debbono tutti par-

tire dal vertice Fe (vedi fig. 3) e portarsi al punto di minimo μ; però alcuni, prima di giungere in μ, debbono portarsi sulla linea univariante e allontanarsene con un angolo minore di quello col quale vi giungono. Il solo cammino che giunge in *s*, punto estremo della

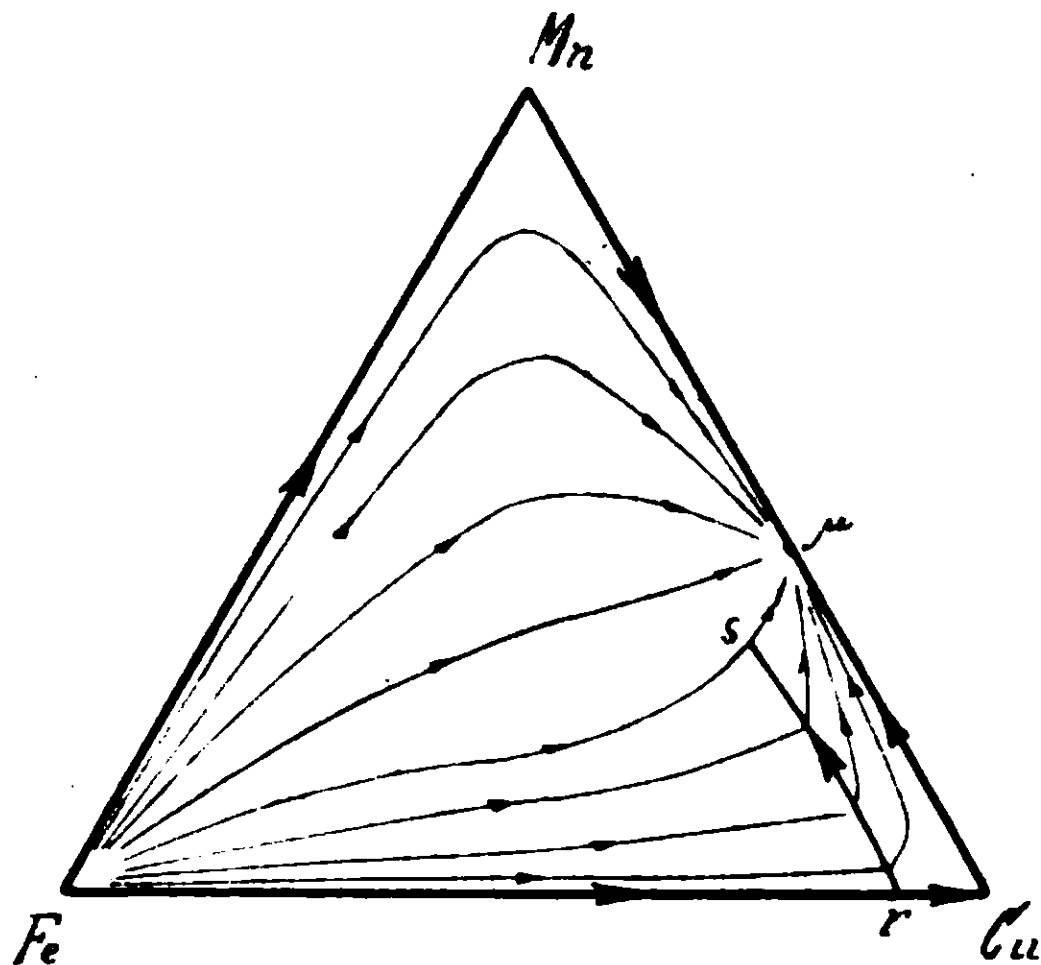



FIG. 3

linea univariante, si allontana da essa senza aver subito variazione nella direzione [1],

Solidificazione di seconda specie. — Per quel che riguarda la solidificazione di seconda specie rimando a quanto abbiamo stabilito in precedenza io e Sirovich trattando del tipo 111 nella discussione generale dei fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari con una lacuna semplice di miscibilità allo stato solido [2].

Da quel che allora si è stabilito si deduce che possono aversi quattro casi.

1. Il miscuglio non viene mai a far parte del triangolo di tre fasi, e la solidificazione di esso procede come se la lacuna di miscibilità non esistesse.

2. Il miscuglio è compreso dentro la linea di lacuna, ed allora il liquido separa prima un solo solido finchè perviene sulla linea di equilibrio univariante: quando esso è giunto qui sopra, il solido separatosi reagisce col liquido per dare effettivo deposito di

(1) Gazz. Chim. it. *41* I pag. 428 e seg.
(2) Gazz. Chim. it. *41* I pag. 440.

un altro solido, e questo finchè l'intera quantità di liquido scompare. A solidificazione compiuta il miscuglio è costituito di due fasi ben distinte.

3. Il miscuglio è esterno alla linea di lacuna, ma compreso fra questa e la retta che unisce l'estremo della linea univariante col punto limite corrispondente della linea di lacuna. Allora il liquido separa un solo solido finchè perviene sulla linea di equilibrio univariante; qui giunto esso reagisce col solido separatosi in antecedenza per dare effettivo deposito di un altro solido, e questo finchè il solido primitivo, che va a mano a mano cambiando di composizione, è scomparso. Il liquido abbandona allora la linea di equilibrio univariante e torna a separare un solo solido fino a completa solidificazione.

4. Il miscuglio, pur essendo esterno alla linea di lacuna e non essendo compreso nel campo sopra indicato, per un certo intervallo di temperatura perviene a far parte del triangolo di tre fasi. Allora il liquido separa prima un solido finchè perviene sulla linea univariante; qui reagisce col solido separatosi e dà origine ad un nuovo solido. Però le due fasi solide vanno successivamente cambiando di composizione finchè il solido depostosi per ultimo alla fine scompare, ed allora il liquido abbandona la linea di equilibrio univariante e torna a separare un solo solido.

Nel primo caso la curva di raffreddamento presenta due gomiti, un primo dovuto a ritardo nella velocità di raffreddamento quando si inizia la solidificazione, ed un secondo ad aumento, quando termina la solidificazione.

Nel secondo caso la curva di raffreddamento presenta tre gomiti: un primo all'inizio della solidificazione, un secondo all' inizio della formazione della seconda fase solida — e questi sono dovuti a ritardo nella velocità di raffreddamento —, ed un terzo infine dovuto ad aumento della velocità di raffreddamento quando termina la solidificazione.

Nei due ultimi casi la curva di raffreddamento presenta quattro gomiti: un primo all'inizio della solidificazione, un secondo all'inizio della formazione del secondo solido — e questi due sono dovuti a ritardo della velocità di raffreddamento —, un terzo gomito quando riprende a separarsi un solo solido, e infine un quarto quando termina

la solidificazione. I due ultimi gomiti sono entrambi dovuti ad aumento della velocità di raffreddamento.

In pratica, come è noto, la solidificazione non procede esattamente nè nel primo nè nel secondo modo. Si cerca però di avvicinarsi sperimentalmente il più che possibile alla solidificazione di seconda specie, perchè solo a questo modo si può costruire completamente il solido di cristallizzazione, chè altrimenti non risulterebbe individuata altro che la superficie di fusione.

Però, pur cercando di far compiere il raffreddamento con la massima lentezza compatibile con la maniera di sperimentare per determinare i diagrammi di stato, è impossibile riuscire a far compiere la solidificazione attraverso a stati di completo equilibrio, ed avviene spesso che miscugli, i quali non dovrebbero dare luogo a liquidi che pervengono sulla linea di equilibrio univariante, danno invece origine a liquidi che si portano su questa linea, e presentano perciò sulle curve di raffreddamento dei gomiti che non dovrebbero presentare. D'altra parte i gomiti dovuti ad aumento di velocità di raffreddamento sono poco netti, per modo che dove dovrebbero aversene due non si riesce in realtà a riscontrarne che uno solo.

Tutto questo porta con sè che in questo caso i soli risultati dell'analisi termica non sono sufficienti a definire completamente il solido di cristallizzazione, e che quindi è necessario ricorrere ad altri mezzi per cercare di stabilire il più esattamente possibile la principale caratteristica del sistema, e cioè l'estensione della lacuna di miscibilità nell'interno del triangolo delle concentrazioni.

Il metodo che più direttamente conduce allo scopo in questo caso è la ricottura delle leghe e l'esame microscopico di esse prima e dopo la maturazione ad una temperatura vicina a quella finale di solidificazione. Dai risultati combinati dell'analisi termica e delle osservazioni microscopiche sulle leghe ricotte si può, con una certa esattezza, stabilire il limite della lacuna.

Io mi son servito perciò di entrambi i mezzi, ed i risultati ottenuti sono esposti qui appresso.

PARTE SPERIMENTALE.

Il dispositivo sperimentale era lo stesso che ho precedentemente descritto. Ho fuso le leghe in crogiolo di magnesia in forno tubolare a carbone. Il tubo protettore della pinza era difeso dall'azione del manganese a mezzo di uno strato di ossido di magnesia, nella maniera già indicata.

La fusione ed il raffreddamento sono stati fatti compiere in atmosfera di azoto.

I metalli adoperati per le esperienze sono stati gli stessi che nelle ricerche sulle leghe di Fe-Ni-Mn, e Ni-Mn-Cu.

Nella tabella che segue sono riportati i valori delle temperature di inizio di separazione di uno e di due solidi, e di fine della cristallizzazione.

TABELLA

N. d'ordine	Composiz. in percento in peso			Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separaziono di due solidi	Temperature finali di solidificazione
	Fe	Mn	Cu			
1	10	80	10	1180°	—	1155°
2	20	70	10	1195	—	1175
3	30	60	10	1235	—	1210
4	40	50	10	1245	—	1245
5	50	40	10	1300	—	1270
6	60	30	10	1345	—	1270
7	70	20	10	1390	—	—
8	80	10	10	1430	—	—
9	10	70	20	1155	—	1135
10	20	60	20	1185	—	1140
11	30	50	20	1230	—	—
12	40	40	20	1280	900°	880
13	50	30	20	1330	905	—
14	60	20	20	1365	930	925

N. d'ordine	Composiz. in percento in peso			Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificazione
	Fe	Mn	Cu			
15	70	10	20	1420	955	940
16	10	60	30	1150	—	1120
17	20	50	30	1180	—	—
18	30	40	30	1275	900	880
19	40	30	30	1310	910	885
20	50	20	30	1360	940	920
21	60	10	30	1400	960	925
22	10	50	40	1150	—	—
23	20	40	40	1230	895	880
24	30	30	40	1290	910	900
25	40	20	40	1370	945	895
26	50	10	40	1405	998	970
27	10	40	50	1170	—	—
28	29	30	50	1275	905	895
29	30	20	50	1365	945	920
30	40	10	50	1395	1000	970
31	10	30	60	1220	912	880
32	20	20	60	1330	955	920
33	30	10	60	1400	1010	980
34	10	20	70	1270	965	935
35	20	10	70	1365	1020	985
36	10	10	80	1300$^{?}$	1025$^{?}$	985$^{?}$
37	5	30	65	1130	910	880
38	10	25	65	1250	920	895
39	15	20	65	1290	960	920
40	5	25	70	1200	925	890
41	15	15	70	1355	970	930
42	5	20	75	1200	970	910
43	10	15	75	1290	980	940
44	15	10	75	1350	1022	960
45	5	15	80	1200	995	920
46	15	5	80	1370	1060	1005
47	5	10	85	1180	1027	950
48	10	5	85	1300	1065	1015
49	5	5	90	1180	1070	1020

Il numero dei miscugli studiati è qui maggiore che nei casi di Fe-Ni-Mn, e Fe-Mn-Cu, dove erano solo 36. Oltre i 36 analoghi a quelli di questi due sistemi, qui ne sono stati studiati altri 13 nelle vicinanze del vertice Cu, dove sono maggiori le complicazioni del diagramma. Alle leghe è stato conservato il numero d'ordine che esse hanno negli appunti di laboratorio.

Per le ragioni che ho avanti esposto non tutti i numeri della tabella sono utilizzabili per la costruzione del diagramma di stato. I miscùgli compresi nella linea di lacuna e lontani dalla linea di equilibrio univariante, per la mancanza di equilibrio tra massa fusa e solido che si depone durante la solidificazione, hanno il loro cammino di cristallizzazione fortemente deviato da quello di seconda specie che loro competerebbe, in maniera che essi arrivano sulla linea di equilibrio univariante tanto più in basso quanto più ne sono lontani. I secondi gomiti che presentano questi miscugli sono perciò lungi dal corrispondere a stati di vero equilibrio e non si può quindi ricavare da essi la superficie di inizio della trasformazione. Lo stesso vale per le temperature di fine della trasformazione e di fine della solidificazione; in maniera che la forma di queste superficie viene a rimanere indeterminata, e con esse la linea limite della lacuna di miscibilità che qui interessa sopratutto di stabilire.

Per potere perciò definire con la maggiore approssimazione possibile questa linea limite della lacuna son ricorso ad esperienze di ricottura delle leghe.

Però, per apprezzare i risultati che anche con questo mezzo si possono avere, occorre farsi un'idea di quel che si può pretendere da queste esperienze di maturazione.

Teoricamente ogni lega esterna alla linea di lacuna, con una ricottura più o meno prolungata, qualunque sia stato il suo processo di solidificazione, dovrebbe acquistare una struttura omogenea, mentre ogni lega compresa dentro la linea di lacuna non può mai diventare omogenea comunque a lungo venga ricotta.

In pratica però le cose vanno differentemente, e possiamo persuadercene analizzando come procede effettivamente la solidificazione nel caso dei diversi miscugli.

Un miscuglio esterno alla linea di lacuna e situato verso il vertice Fe non dovrebbe, solidificando, pervenire sulla linea di equi-

librio univariante. In pratica però, siccome la velocità di diffusione della massa fusa nel solido è inferiore alla velocità di raffreddamento e non si può quindi stabilire continuamente equilibrio fra solido e liquido, questo arriva sulla linea univariante.

La linea univariante si trova verso il vertice Cu , e il liquido perciò vi perviene dopo un lungo cammino, cioè dopo aver separato una grande quantità di solido. Qui giunto il liquido, si inizia la formazione della seconda fase solida, e, siccome è piccola la quantità di liquido presente, si può ritenere che la solidificazione in genere terminerà senza che il liquido abbandoni più la linea di equilibrio univariante.

La lega solida sarà quindi costituita di granuli cristallini formati da un nucleo centrale risultante di una serie di cristalli misti ricchi di ferro e di un piccolo involucro esterno costituito di un cristallo misto saturo ricco di rame.

Con una struttura cristallina di questo genere si comprende come sia relativamente facile provocare con una ricottura più o meno prolungata la omogenizzazione della lega.

Un miscuglio invece che sia pure esterno alla linea di lacuna, ma che si trovi verso il vertice Cu, dà luogo ad un liquido che perviene sulla linea di equilibrio univariante dopo aver separato relativamente poco solido. Giunto il liquido sulla linea di equilibrio univariante, si inizia la formazione di un nuovo cristallo misto saturo, e la reazione procede finchè la massa fusa trova del solido con cui reagire. Siccome il solido nuovo che si vien formando avvolge quello separatosi al principio e lo sottrae alla reazione col liquido, avviene che la massa fusa abbandona la linea di equilibrio univariante prima che tutto il solido separatosi per primo sia scomparso, e dà origine alla formazione di una serie di cristalli misti non saturi che vanno avvolgendo i cristalli separatisi in antecedenza: e questo fino a solidificazione totale.

Ogni granulo cristallino risulterà perciò di una serie di strati: un nucleo centrale di soluzioni solide non sature ricche di ferro, poi uno strato di soluzione solida satura di Cu, poi ancora uno strato di soluzione solida satura di Fe, e in ultimo una serie di soluzioni solide non sature ricche di Cu. I due strati di soluzione solida satura, l'una di Fe e l'altra di Cu, frappongono ora un forte ostacolo al passaggio del Fe dagli strati interni agli esterni, e del Cu dagli esterni verso gli interni e quindi ritardano notevolmente la omogenizzazione della lega per diffusione.

In pratica perciò sarà da aspettarsi che, mentre le leghe dalla parte del lato Fe-Mn potranno con una ricottura adeguata essere rese più o meno omogenee, quelle invece verso il lato Cu-Mn sarà molto difficile riuscire a renderle tali.

Ho voluto premettere queste considerazioni per mostrare con che criteri sono stati apprezzati i diversi risultati sperimentali e in che modo sono arrivato a descrivere il diagramma di stato che è riprodotto nelle fig. 4 e 5.

Al solito nella fig. 5 sono riportate le temperature iniziali di solidificazione e sono disegnate di 100° in 100° le isoterme della superficie di fusione; nella fig. 4 invece sono riportati quei valori delle temperature finali di solidificazione che si sono potuti utilizzare per avere un'idea della superficie finale di solidificazione dei miscugli che sono fuori della lacuna di miscibilità.

Le isoterme che qui si son potute sperimentalmente stabilire sono tirate con tratto continuo; quelle sul cui andamento l'esperienza ha lasciato incertezza sono tratteggiate. Così le isoterme a 1500°, 1400°, 1300°, 1200°, e un tratto dell'isoterma a 1100° sono state tirate continue: il resto invece è stato tratteggiato.

La linea di lacuna disegnata nella fig. 4 è stata ricavata dalle esperienze di ricottura. Di queste ne sono state fatte molte e di durata variabile da 3-4 ore, per le leghe più facilmente omogenizzabili, a 24 e persino 48 ore per quelle che stentano maggiormente a diventare omogenee. La temperatura a cui ho fatto le ricotture ha variato a seconda dei casi da 780° a 900°.

La lega Nr. 7 è già fuori la lacuna perchè ricotta per 6 ore a 900° diventa omogenea, mentre la Nr. 14, anche con 48 ore di ricottura, resta costituita di due elementi di struttura nettamente differenti.

La lega Nr. 6 è pure essa fuori della linea di lacuna perchè con una ricottura di 6 ore a 850° assume una struttura chiaramente omogenea. Nelle fig. 1 e 2 (Tav. I, attacco con soluzione cloridrica di cloruro ferrico) sono riprodotte la struttura della lega raffreddata nel modo solito, e la struttura della lega ricotta. La soluzione solida ricca di rame è il costituente più attaccato.

La 13 invece è dentro la linea di lacuna, perchè, ricotta anche a lungo, resta eterogenea.

La lega Nr. 12 è di nuovo fuori la lacuna. Le fig. 3 e 4 della

FIG. 4

Mn

Cu

Fe

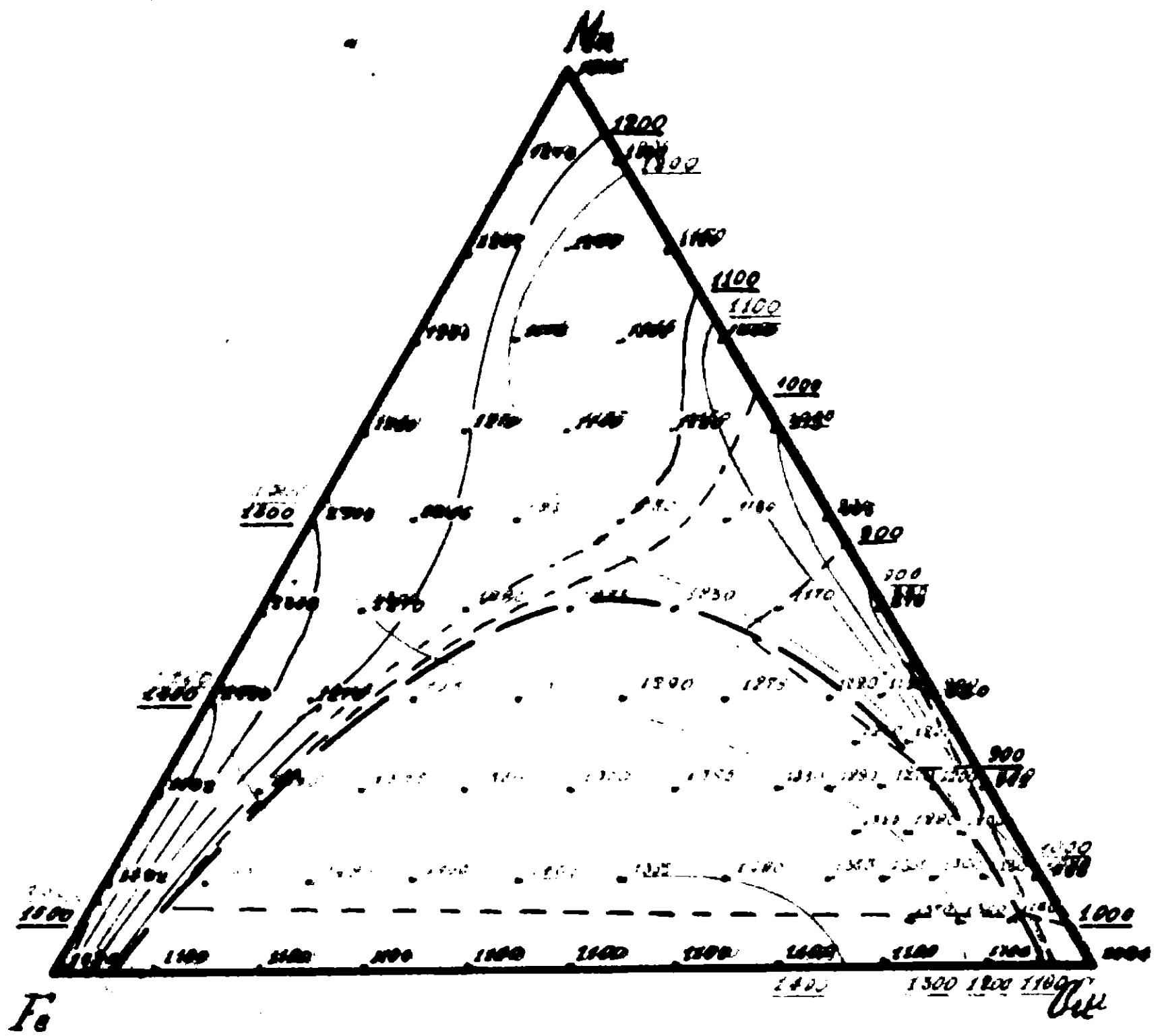
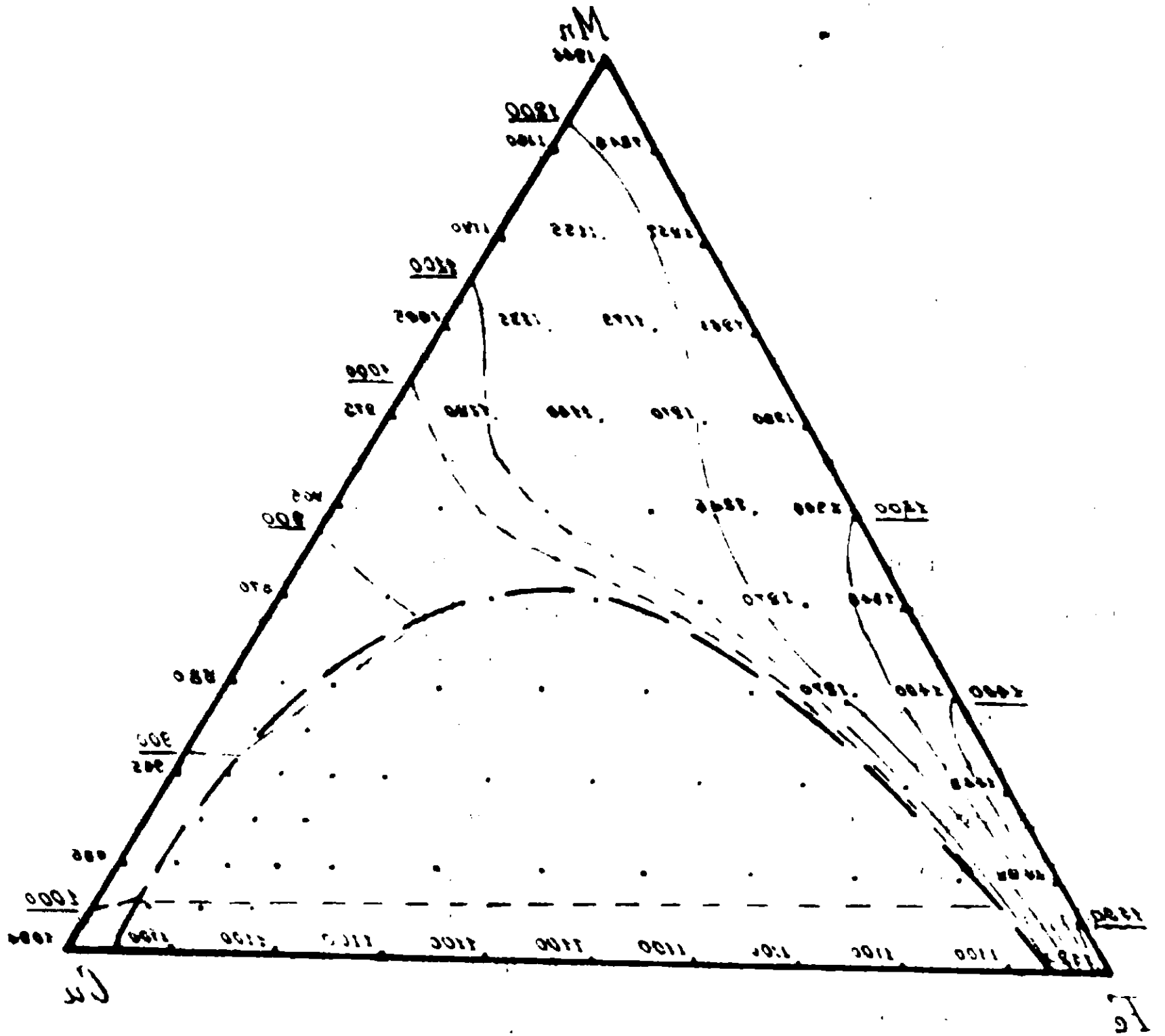



FIG. 1

Tav. I (attacco con soluzione cloridrica di cloruro ferrico) ne riproducono la struttura prima e dopo la ricottura.

La Nr. 18 deve essere sul limite della lacuna perchè dimostra ancora una grande tendenza a omogenizzarsi, come lo provano le figure 5 e 6 della Tav. I le quali ne riproducono la struttura prima e

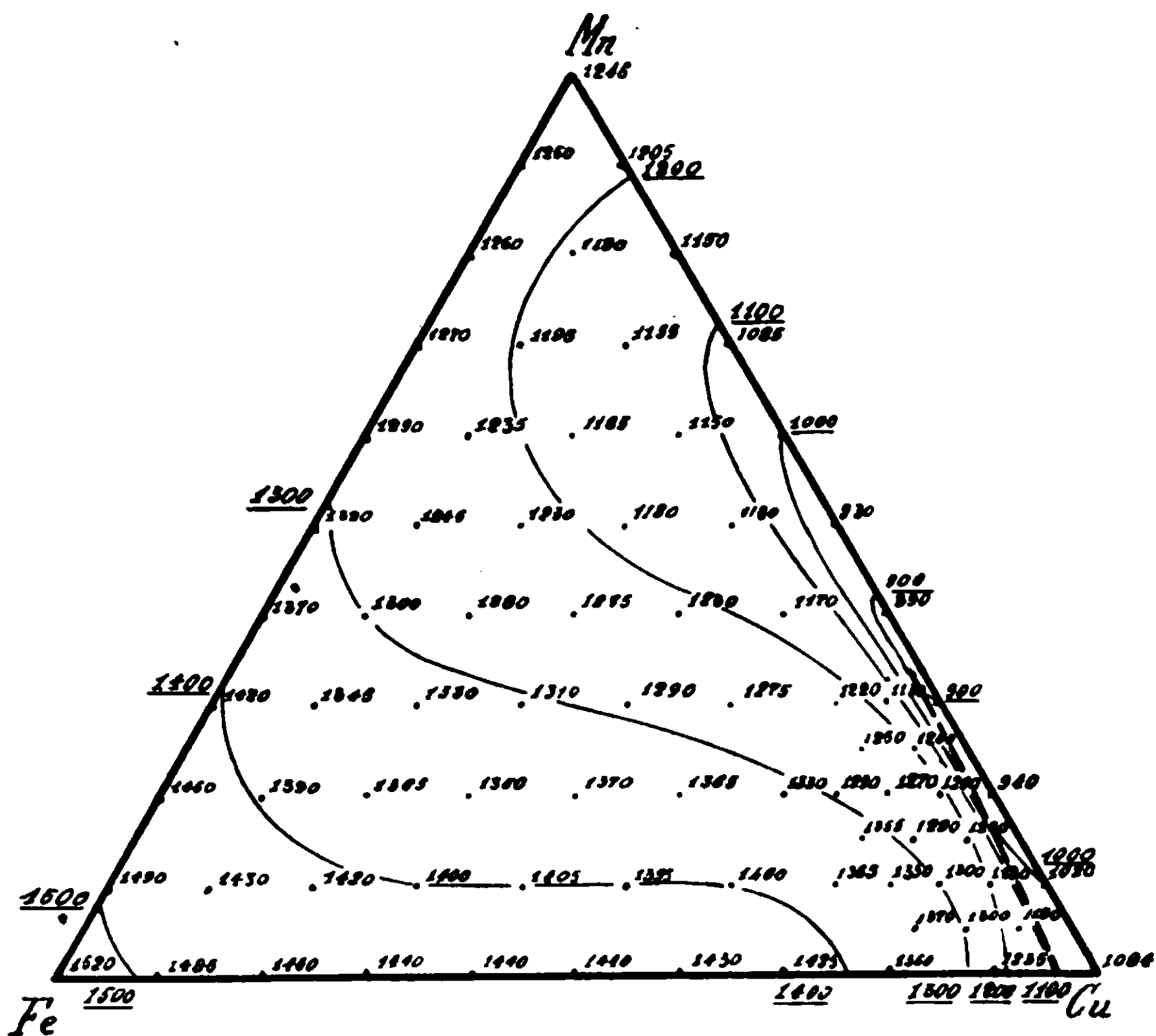



Fig. 5

dopo una ricottura di 24 ore a 800°. (Nella fig. 5 l'attacco è fatto con soluzione cloridrica di cloruro ferrico, e nella 6 con $NH_3+H_2O_2$ che fa apparire in scuro la soluzione solida ricca di rame). I punti oscuri che si trovano qua e là in seno al costituente chiaro sono i residui dei granuli di soluzione solida ricca di rame presenti nella lega raffreddata nella maniera ordinaria.

Questo primo tratto della linea di lacuna, che parte dalla soluzione solida binaria satura di rame, resta perciò con queste esperienze abbastanza esattamente definito. Non lo stesso però è dell'altro tratto che parte dalla soluzione solida binaria satura di ferro. Qui

il processo di solidificazione delle leghe è troppo complicato, e perciò, come ho detto avanti, le esperienze di ricottura non sono più conclusive dei risultati dell'analisi termica. Questo ramo della linea di lacuna è quindi disegnato solo approssimativamente.

Anche la linea di equilibrio univariante sulla superficie di fusione è tratteggiata approssimativamente per dare un'idea di quel che possono essere la sua posizione e la sua direzione.

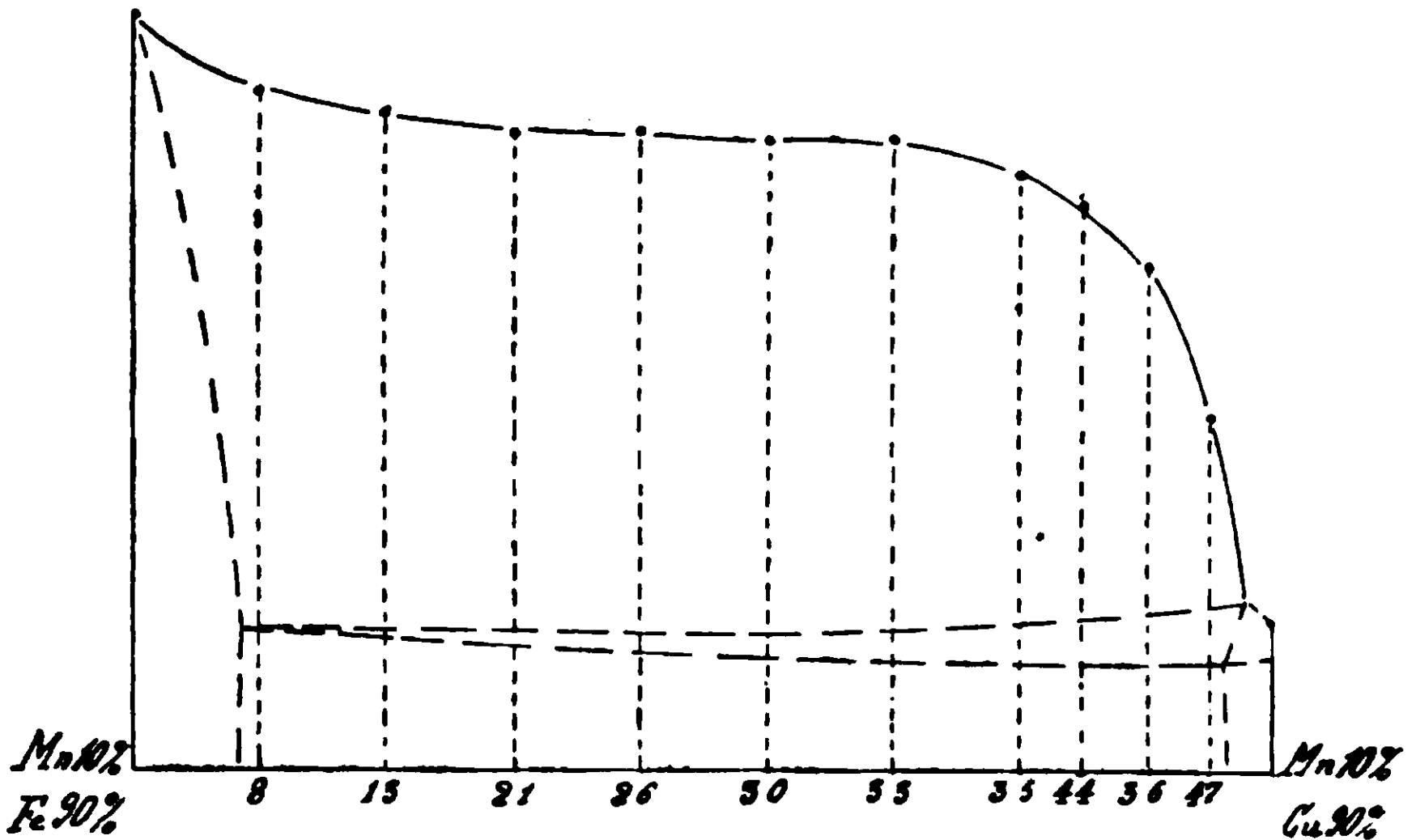



Fig. 6.

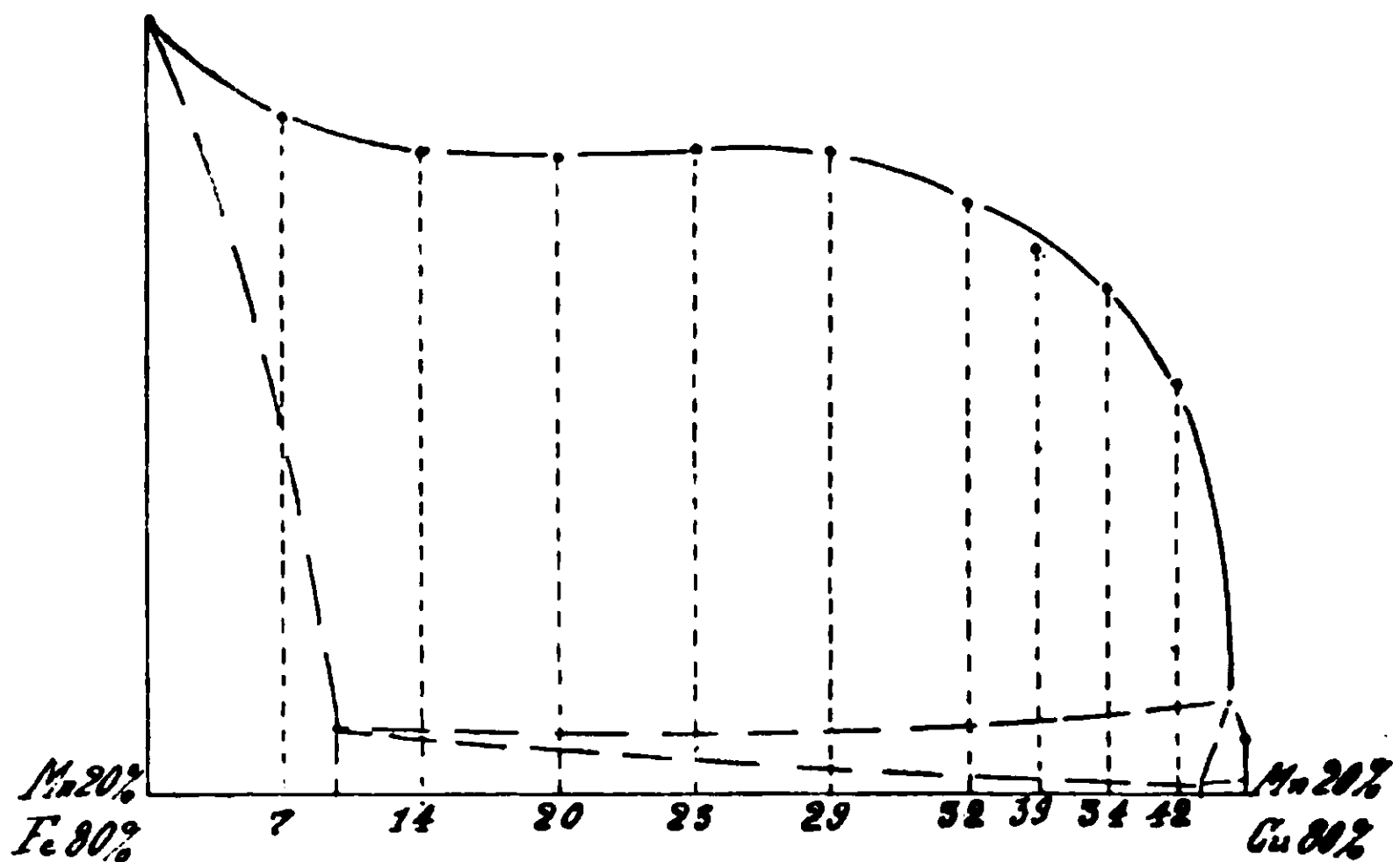



Fig. 7.

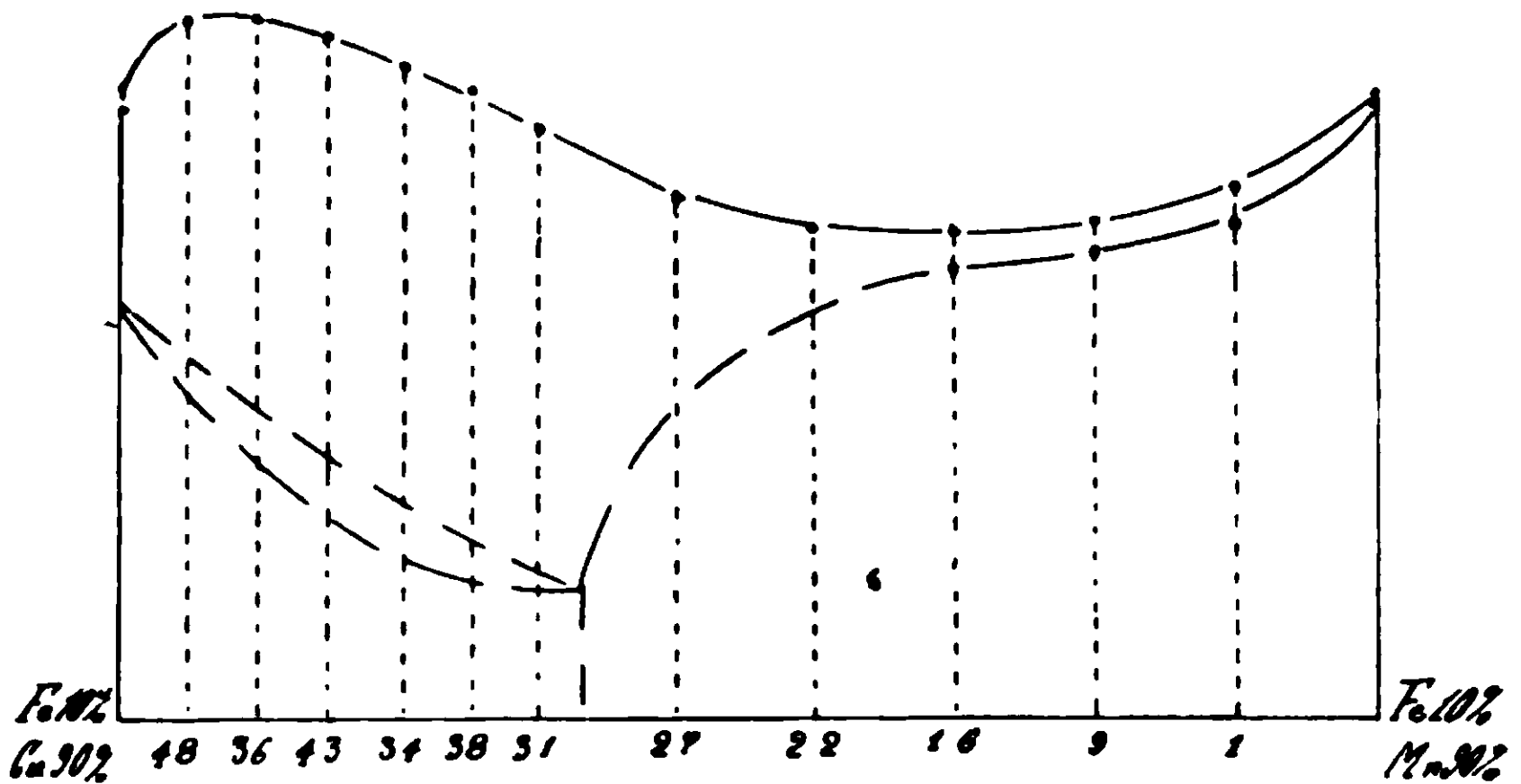



Fig. 8.

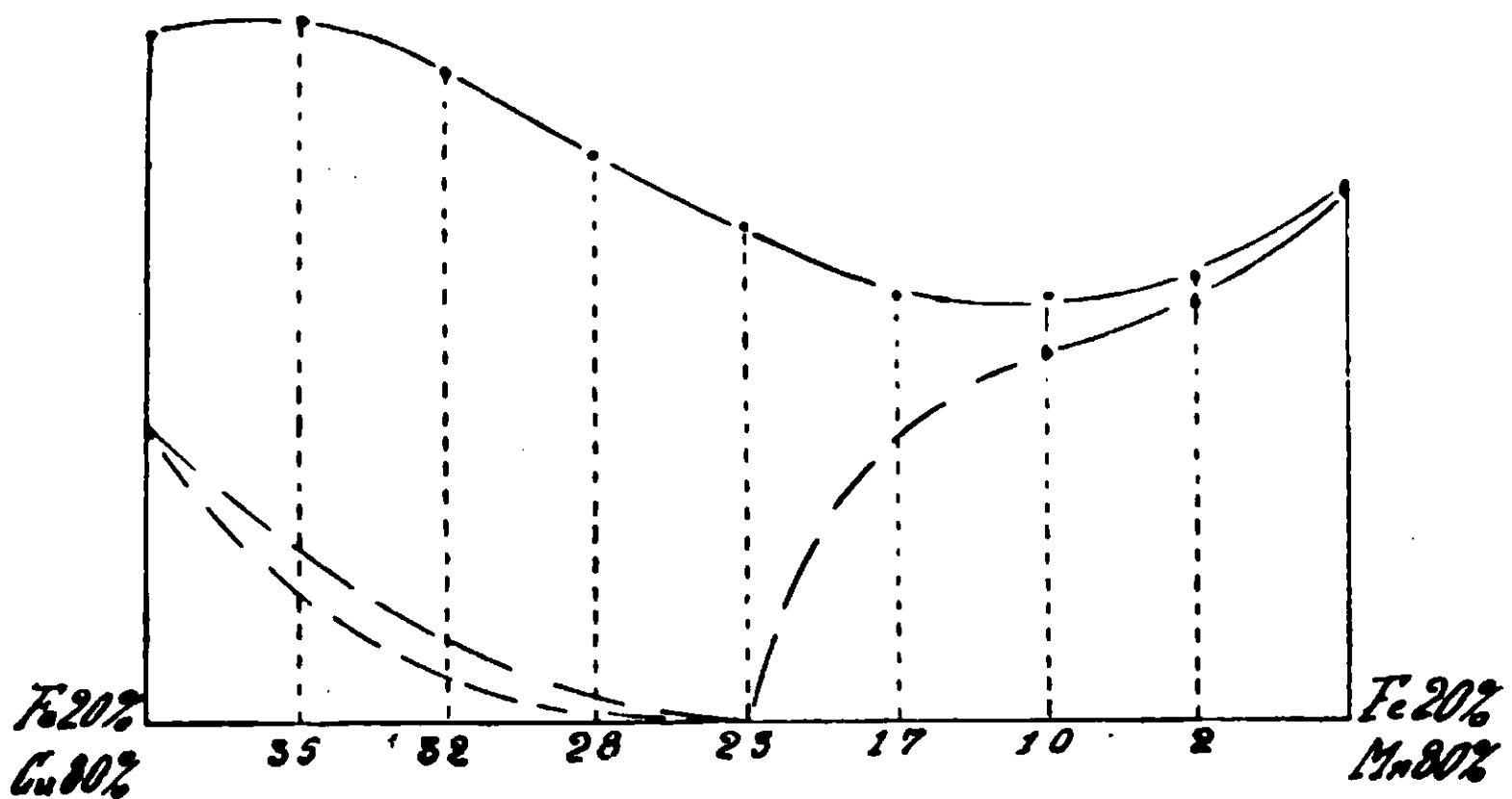



Fig. 9.

Comunque però, nell'insieme si può dire che anche queste parti meno sicure del diagramma poco si discostano da quel che esse veramente sono.

Per dare un'idea della forma che hanno nel diagramma nello spazio le superficie di equilibrio che stanno al disotto della superficie di fusione, riporto nelle figure da 6 a 11 i diagrammi di sei sezioni a due a due parallele a uno dei lati del triangolo delle concentrazioni

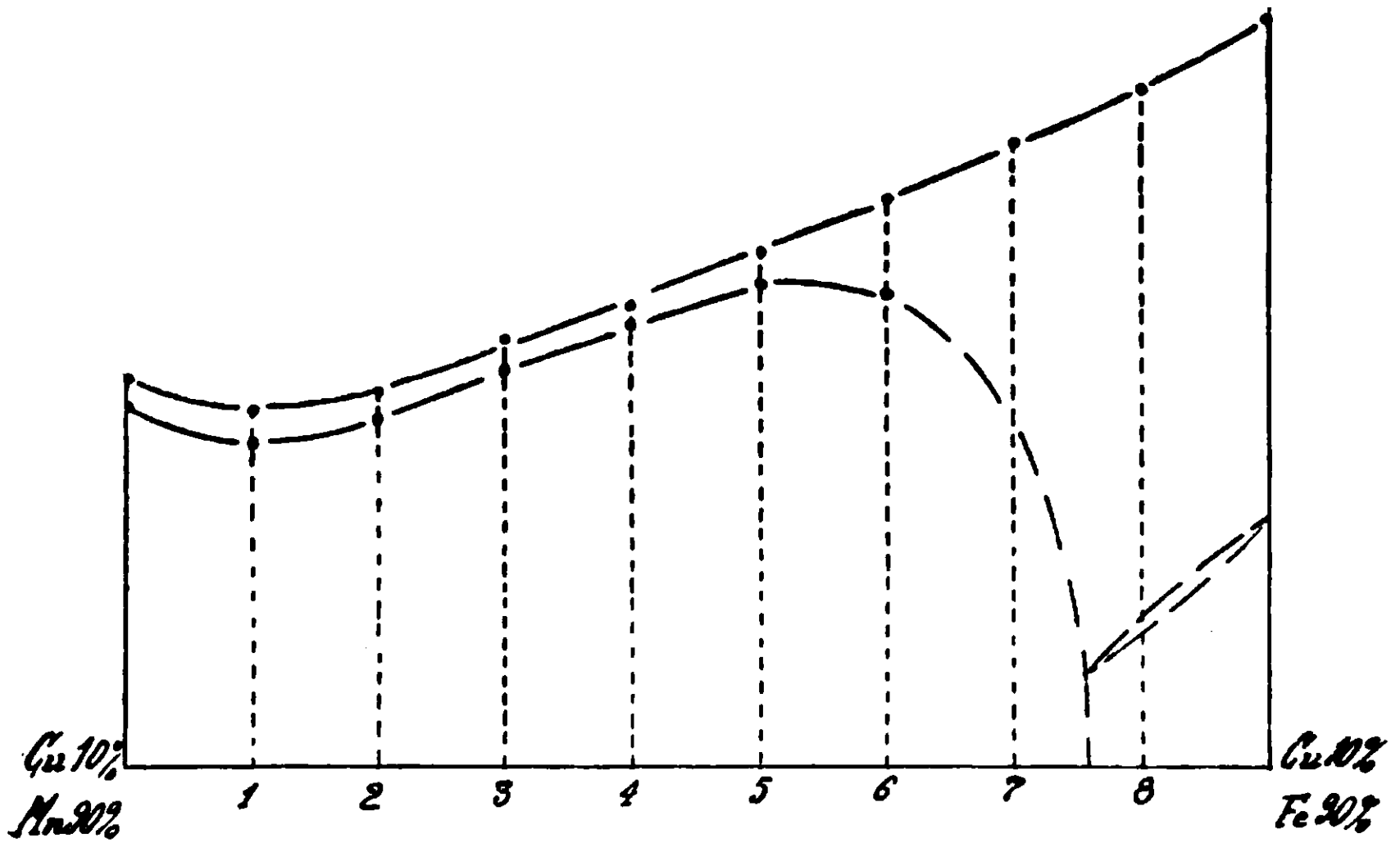



Fig. 10.

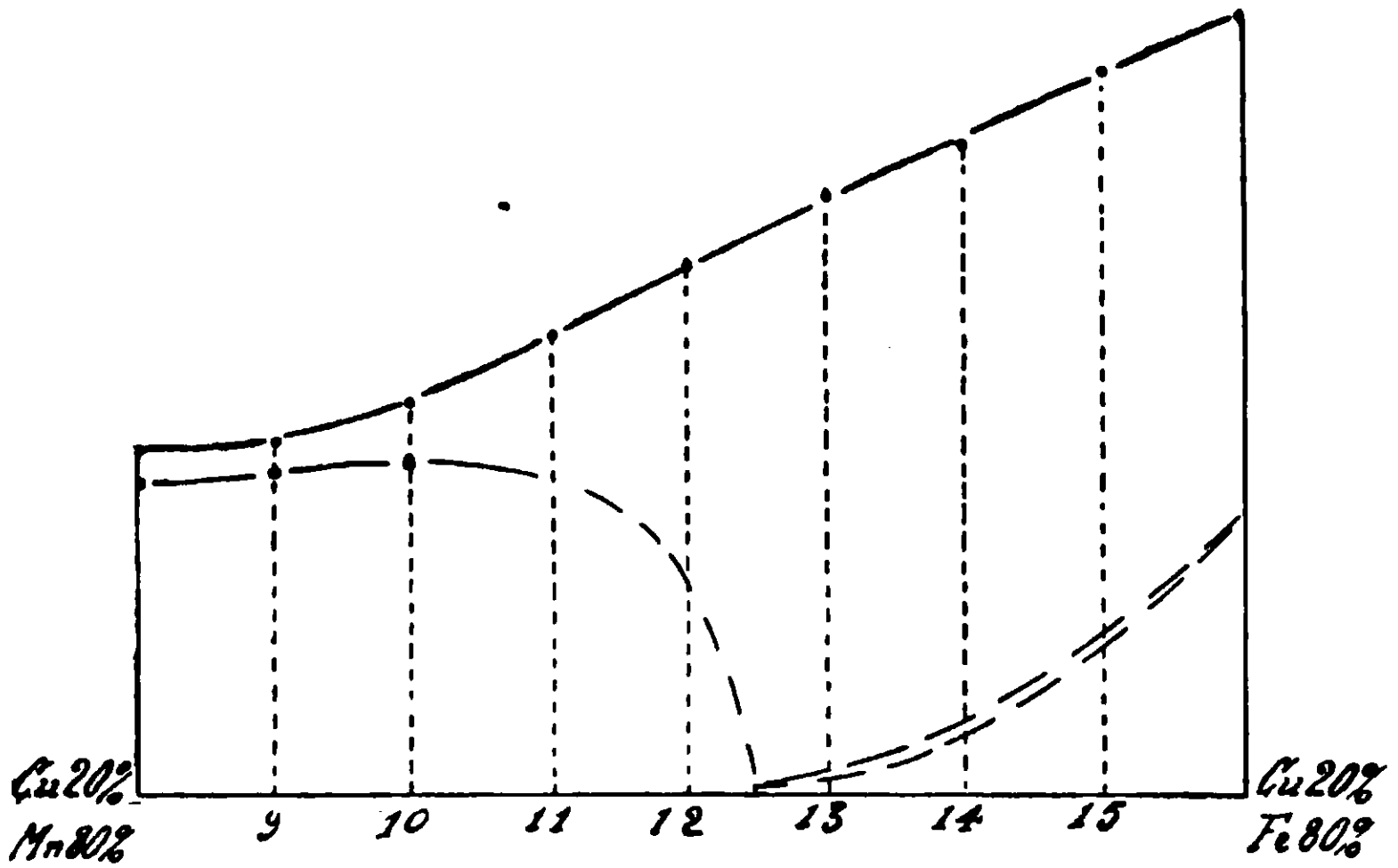



Fig. 11.

I numeri segnati sulle ascisse sono i numeri d'ordine della tabella.

Questi diagrammi, dopo quel che ho sopra ampiamente esposto, sono senz'altro chiari. Le curve di intersezione dei piani sezione con

le superficie di inizio e fine della trasformazione sono disegnate approssimativamente come si può prevedere che esse siano.

Lo studio microscopico di queste leghe è stato lungo e minuzioso per le deduzioni che da esso si son volute trarre. Quasi tutte le leghe sono state osservate al microscopio dopo averle sottoposte a ricotture di durata variabile.

Le strutture di alcune di esse sono riprodotte nelle fig. da 1 a 12 nelle tavole I e IL Delle figure da 1 a 6 ho già parlato. Le fig. 7 e 8 appartengono alla lega Nr. 10 prima e dopo la ricottura (attacco con soluzione cloridrica di cloruro ferrico). La lega 10 è perciò pure essa fuori la lacuna.

La fig. 9 riproduce la struttura della lega Nr. 19 ricotta per 24 ore (attacco idem). Si vedono nettamente due costituenti: un cristallo misto saturo ricco di ferro meno attaccato e un cristallo misto saturo ricco di rame più attaccato. La lega in questione è perciò indubbiamente compresa dentro la lacuna.

Le fig. 10 e 11 (attacco con $NH_3 + H_2O_2$) riproducono la struttura rispettivamente delle leghe Nr. 32 e Nr. 36 raffreddate nel modo ordinario. Oltre i cristalli di soluzione solida ricca di ferro depositatisi primariamente e che sono disposti in una maniera regolare caratteristica vi si vede una massa di soluzione solida la cui composizione varia da nuclei centrali più chiari, e quindi evidentemente più ricchi di ferro, alla periferia. Ricuocendo a lungo, le due soluzioni solide diventano omogenee e si raggruppano in aggregati di maggiori dimensioni. La fig. 12 riproduce appunto la struttura della lega Nr. 36 ricotta (attacco con $NH_3 + H_2O_2$). La massa di soluzione solida ricca di rame è diventata omogenea, e se ne vedono i contorni dei grossi cristalli, e a loro volta i cristallini di soluzione solida ricca di ferro separatisi primariamente si sono riuniti in aggregati di maggiori dimensioni perdendo quella disposizione regolare che ne è caratteristica.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Alcune considerazioni sulla teoria Werneriana

Nota di I. BELLUCCI.

Secondo la teoria della coordinazione i radicali ionizzabili appartenenti ad un sale complesso si ritengono collegati a tutto l'insieme dell'aggruppamento coordinato dal quale dipendono, situati cioè al di fuori della prima sfera, in una posizione non definibile, in corrispondenza appunto della loro natura ionizzabile e quindi mobile.

É evidente come in tal modo i radicali extra-coordinati, assumendo una forma di equilibrio al di fuori del complesso coordinato, non possano dare origine ad alcuna isomeria dovuta a differenze nella posizione in cui essi si trovano.

Questa maniera di supporre collegati i radicali ionizzabili di un sale complesso rappresenta pertanto una delle caratteristiche più marcate della teoria Werneriana ed ha finora trovato riscontro dal lato sperimentale nel comportamento delle varie migliaia di composti complessi abbracciati dalle regole della coordinazione.

Fin dal 1908 ed ancor più recentemente S. Briggs [1], nell'intento di conciliare alcune sue idee valenzistiche con la teoria della coordinazione, è giunto a conclusioni tali che modificherebbero radicalmente le idee accennate circa il collegamento o meglio la posizione dei radicali extra-coordinati e produrrebbero anche conseguenze vastissime nel campo delle isomerie inorganiche.

Essendomi occupato ed occupandomi tuttora dello studio di alcuni sali complessi [2], ai quali il Briggs ha applicato le sue nuove vedute, non mi sembra inopportuno fermarmi succintamente a considerare in questa Nota se le modificazioni proposte dal Briggs stesso trovino o no un reale fondamento nelle conoscenze che oggi si hanno riguardo ai sali complessi.

Non è il caso di riportare i ragionamenti con cui questo A. giunge fin dove può a conciliare alcune sue nuove idee sulla valenza con le esigenze della teoria della coordinazione: prendiamo sen-

(1) Journ. Chemic. Soc. 93, 1564 (1908); 99, 1019 (1911).
(2) Bellucci e Sabatini - Rendiconti Accad. Lincei, *20*. (I) 176, 239 (1911).

z'altro in esame la conclusione cui egli perviene circa il collegamento dei radicali extra-coordinati, come quella che ci interessa per le ragioni accennate.

Secondo Briggs i radicali extra-coordinati e quindi ionizzabili, *di natura positiva*, non devono, come sostiene il Werner, considerarsi legati a tutto l'insieme dell'anione coordinato da cui dipendono, ma sebbene a parti determinate di questo. Così, per spiegarsi con un esempio, nella rappresentazione sterica della formula del cloroplatinato di potassio $[PtCl_6] K_2$, i due atomi di potassio, extra-coordinati, dovrebbero secondo Briggs considerarsi congiunti non a tutto l'insieme dell'edificio ottaedrico $[PtCl_6]''$, ma a determinati atomi di cloro situati ai vertici dell'ottaedro. Sorge per tal modo la conseguenza immediata che dovrebbero esistere due cloroplatinati di potassio, stereoisomeri, a seconda che gli atomi di potassio fossero uniti a due atomi di cloro nella posizione 1-2 ovvero nella 1-6.

Per le stesse ragioni dovrebbero verificarsi dei casi di stereoisomeria *per la massima parte dei sali di tutti gli acidi complessi* ed ognuno intravede da ciò quali enormi conseguenze e quale numero straordinario di isomeri dovrebbe sorgere in base alla modificazione, apparentemente semplice, proposta dal Briggs e da questi estesa non solo al tipo coordinato $[MA_6]$ ma anche a quello $[MA_4]$.

É superfluo affermare che questo grandissimo numero di stereoisomeri non ha finora rivelato la sua esistenza, nè d'altronde è concepibile che esso sia finora sfuggito all'osservazione dei chimici, essendo logico ritenere che essi dovrebbero presso a poco presentare le stesse differenze che in generale si riscontrano presso i casi ormai tanto numerosi di stereoisomeri intra-coordinati.

Tuttavia, fra le varie centinaia di isomeri inorganici non mancano due o tre esempi, ancora non ben chiariti ([1]), che il Briggs utilizza per giustificare la sua modificazione.

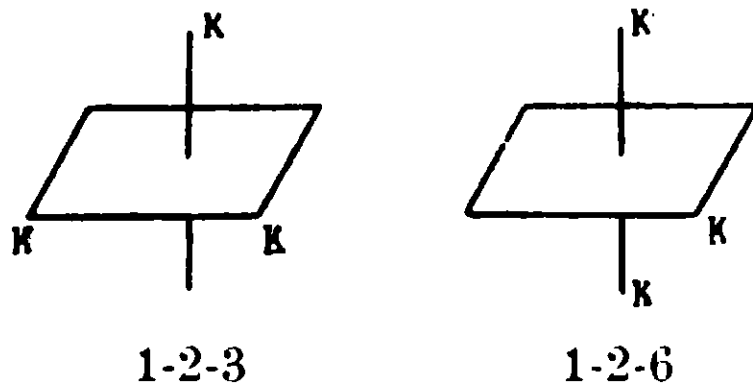
Questi esempi si riferiscono: 1° ad alcuni cianuri complessi del ferro e del platino, 2° al clororutenato di potassio e su di essi molto brevemente e singolarmente ci intratterremo qui sotto onde esaminare la validità che possono o meno recare alla modifica proposta dal chimico inglese.

([1]) Vedi: Werner, Neuere Anschauungen. 2. ediz. pag. 291.

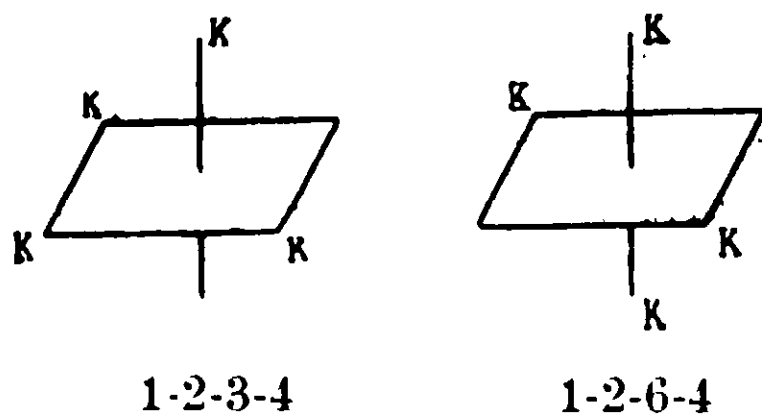
I. Cianuri complessi.

a) Nel 1893 Locke ed Edwards [1] hanno preparato un isomero verde del comune prussiato rosso $[Fe(CN)_6]K_3$; recentemente lo stesso Briggs [2], con ricerche molto accurate, ha preparato alcuni isomeri nella serie dei ferrocianuri $[Fe(CN)_6]Me_4$.

Dato che i radicali acidi (CN)' situati ai vertici dell'ottaedro, sono tutti eguali, secondo la teoria della coordinazione non può nei comuni prussiati esservi motivo a fenomeni di stereoisomeria. Con le sue nuove vedute il Briggs spiega invece questi casi di isomeria ammettendo che negli isomeri gli atomi di potassio extra-coordinati si trovino attaccati in diverse posizioni ai gruppi (CN)'. In tal modo i due isomeri, rosso e verde, del ferricianuro $[Fe(CN)_6]K_3$ corrisponderebbero ai due casi possibili:

1-2-3 1-2-6

a seconda che i tre atomi di potassio trovansi collegati a tre gruppi (CN)' situati o no agli angoli di una stessa faccia ottaedrica.

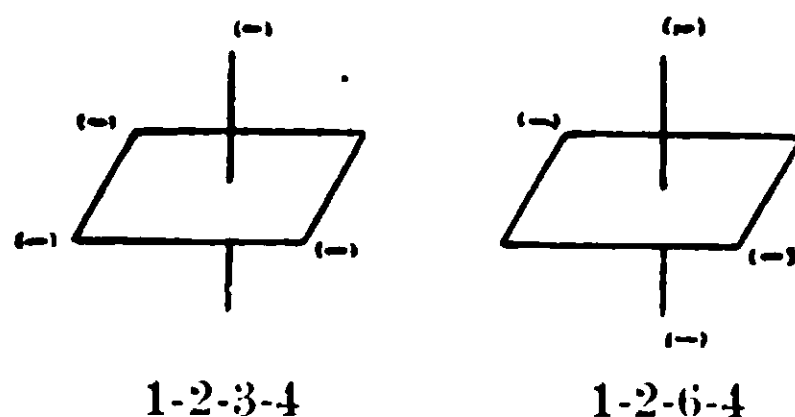
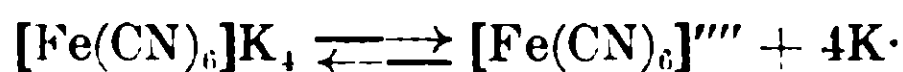
Così parimenti ai due isomeri del ferrocianuro potassico $[Fe(CN)_6]K_4$ spetterebbero le seguenti due disposizioni steriche:

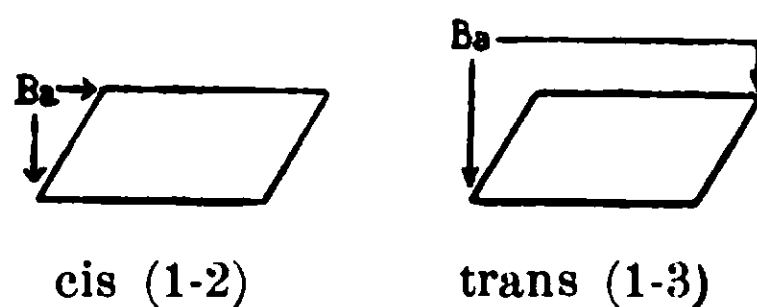
1-2-3-4 1-2-6-4

Nè questa specie di isomeria può venire a scomparire (come non scompare in realtà) quando gli isomeri trovansi in soluzione acquosa, mentre a prima vista sembrerebbe che, per effetto della dissociazione elettrolitica, dovessero cessare le cause che la generano, uni-

(1) Americ. Chemic. Journ. *21*. 193, 413 (1899).
(2) Journ. Chemic. Soc. *99*, 1019 (1911).

camente fondate sulla diversa posizione di attacco degli atomi di potassio agli anioni $[Fe(CN)_6]$. Secondo Briggs restano infatti le cariche elettriche negative diversamente distribuite nei due anioni a far sì che l'isomeria permanga anche in soluzione; così ad esempio, nel caso dei due ferrocianuri di potassio isomeri disciolti in acqua, si avrebbe:

$$[Fe(CN)_6]K_4 \rightleftarrows [Fe(CN)_6]'''' + 4K^{\cdot}$$

1-2-3-4 1-2-6-4

b) Un altro caso di isomeria nei cianuri complessi è stato scoperto da Levy [1] il quale ha descritto due platocianuri di bario $[Pt(CN)_4]$ Ba, 4aq, l'uno giallo, l'altro verde. A somiglianza dei casi precedenti, il Briggs spiega egualmente questa isomeria ammettendo che nella configurazione assegnata dal Werner ai complessi coordinati $[MeA_4]$, le due valenze dell'atomo di bario, extra-coordinato, sieno nei due isomeri distribuite in modo diverso verso i gruppi (CN)':

cis (1-2) trans (1-3)

Questa isomeria dei platocianuri ha molti punti di contatto con quella dei cianuri complessi del ferro, tanto che possono gli esempi qui sopra ricordati tutti insieme considerarsi da un unico punto di vista.

Sembra pertanto a me che il poggiare una fondamentale modificazione alla teoria della coordinazione, quale è quella proposta dal Briggs, sovra questi pochi casi di isomeria offerti da cianosali complessi, non presenti, allo stato attuale delle conoscenze, alcunchè di sicuro.

Senza escludere che la modificazione del Briggs possa in seguito

(1) Journ. Chemic. Soc. *93*, 1446 (1908).

trovare una sicura base sperimentale, va per ora riflettuto che l'isomeria di questi cianuri complessi può ricevere altre spiegazioni all'infuori di quella di indole stereochimica sostenuta da questo Autore.

Si può infatti ammettere che essa dipenda da isomeria strutturale dei gruppi (CN)′ in essi contenuti, gruppi che si comporterebbero ora secondo il tipo nitrilico, ora secondo quello isonitrilico. A partire dalla soluzione acquosa dell'acido cianidrico libero, nella quale si è giunti ad ammettere la coesistenza delle due forme tautomere (HCN ed HNC), si perviene ai vari cianuri metallici semplici, taluni ritenuti di tipo nitrilico, altri di tipo isonitrilico, con quella incertezza che deriva dalla mancanza di metodi sicuri per tale diagnosi. Orbene, questa diversa struttura che si ammette nel campo dei cianuri semplici è del tutto logico ammetterla pure in quello dei cianuri doppi o complessi che risultano per semplice e mutua unione dei primi. Nè va dimenticato che in grande favore di un'isomeria strutturale dipendente dai gruppi (CN) trovasi l'esistenza nettamente dimostrata di isomeri rodanici (— SCN) ed isorodanici (— NCS) nel campo dei composti metallo-ammoniacali.

Pur prescindendo adunque da qualsiasi dimostrazione diretta che possa darsi dell'isomeria dei cianuri complessi resta il fatto che con la interpretazione stereochimica ideata dal Briggs, estesa ai sali di tutti gli acidi complessi, si viene a creare di un tratto un numero grandissimo di isomeri di cui finora non si è notata la presenza (e questo mi sembra un fatto tutt'altro che trascurabile), mentre con la interpretazione strutturale si rimane nell'ambito delle nostre conoscenze.

L'isomeria di alcuni cianuri complessi non si presta perciò a fornire una base sicura alle idee sostenute dal Briggs. Questi stesso lo riconosce, così giustamente esprimendosi nella sua ultima Nota [1], a proposito dei ferrocianuri isomeri: « An absolute proof that the salts are stereoisomeric, and not cyanide and isocyanide, can only be obtained by preparing in two modifications other salts which do not contain cyanogen groups, but which are otherwise similarly constituted to the ferrocyanides ». È proprio necessario per ammettere le idee stereochimiche del Briggs che vengano dimostrati dei casi sicuri

[1] Journ. Chem. Soc. 99, 1034 (1911).

di isomeria fra sali di acidi complessi, sul tipo dei comuni prussiati, non contenenti però radicali alogenici composti (CN, SCN, ecc.) che si prestano anche ad interpretazioni di isomeria strutturale, ma sebbene radicali alogenici elementari (Cl, Br, Fl, ecc.).

Sembra pertanto, come ho ricordato in principio, che esista un isomero del clororutenato potassico $[RuCl_6]K_2$, il quale corrisponderebbe proprio alle condizioni desiderate. Vedremo però subito come le conoscenze che si hanno a tal riguardo sieno molto limitate e tutt'altro che sufficienti per poter affermare che trattasi in realtà di un caso di isomeria.

II. Clororutenato potassico.

Due clororutenati potassici, entrambi corrispondenti alla formola $[RuCl_6]K_2$, sono stati preparati per via diversa; l'uno da Howe ([1]), facendo agire il cloro sull'aquo-sesqui-clororutenato $[RuCl_5(H_2O)]K_2$, l'altro da Antony e Lucchesi ([2]) facendo agire l'acido cloridrico sul rutenato potassico (ottenuto fondendo rutenio in polvere con miscela di clorato ed idrato potassico). Questi due clororutenati si presentano come polveri finemente cristalline e precisamente:

Howe.	*Antony e Lucchesi.*
1) nera con splendore verdastro	1) rosso–bruna
2) solubile e rapidamente decomponibile dall'acqua fredda.	2) appena solubile in acqua fredda; solubile in acqua calda con parziale decomposizione.

Il Briggs, ammettendo che si tratti in realtà di un caso di isomeria, ne dà spiegazione supponendo nei due clororutenati una diversa disposizione (1-2, 1-6) degli atomi di potassio extra–coordinati nel loro attacco agli atomi di cloro coordinati.

Per quel poco che se ne conosce le differenze fra i due clororutenati risiederebbero solo nel colore e nel diverso grado di solubilità e resistenza all'acqua, quali sono state qui sopra indicate.

Il colore non può essere di per sè un argomento di seria differenziazione; ognuno sa quanto sul colore o meglio sulla tonalità del colore di una data sostanza influisca la grandezza delle parti cri-

([1]) Americ. Chemic. Soc. *23*, 775 (1901).
([2]) Gazz. Chim. Ital. *29*, (II), 82 (1892).

stalline. Numerosi clororutenati dello stesso tipo $[RuCl_6]Me_2$, e precisamente di basi organiche, sono stati recentemente preparati da Gutbier [1]; si presentano generalmente sotto forma di polveri microcristalline, difficilmente solubili, taluni *verdastri*, altri *rossi*, altri *neri*, con intensità di colore più o meno forte.

Circa la solubilità e la diversa resistenza di fronte all'acqua va poi considerato che i clorosali $[MeCl_6]K_2$ del gruppo del platino presentano tutta una gradazione di stabilità di fronte a tale solvente: così ad es.: mentre il cloroplatinato $[PtCl_6]K_2$ è stabile in soluzione acquosa (per essere ridotto a cloroplatinito $[PtCl_4]K_2$ ha bisogno di essere trattato in soluzione con riducenti energici o bollito con opportune sostanze organiche), il cloropalladato $[PdCl_6]K_2$ messo a contatto con acqua a temperatura ordinaria od a debole calore non tarda a comunicare a questa un colore rosso-bruno dovuto alla formazione del cloropalladito $[PdCl_4]K_2$ solubile. Una traccia di sostanza organica può accelerare tale riduzione e può fare ad esempio comparire solubile il clororutenato $[RuCl_6]K_2$ quando invece questo non passa in soluzione che sotto forma di sesquiclororutenato $[RuCl_5]K_2$ (la sola carta da filtro, come hanno provato Miolati e Tagiuri [2] è sufficiente infatti a provocare la riduzione del clororutenato sodico disciolto in acqua). Questo fatto va per l'appunto tenuto presente riguardo alla solubilità descritta da Howe per il suo clororutenato $[RuCl_6]K_2$, solubilità che si presenta anormale di fronte a quella limitatissima posseduta in generale dai clorosali $[MeCl_6]K_2$ del gruppo del platino.

Prima adunque di ritenere che nel caso dei due clororutenati trattisi realmente di un fenomeno di isomeria, è necessario, per la somma importanza delle conseguenze che ne derivano, che sia stabilito uno studio accurato di confronto fra i due clorosali preparati coi metodi di Howe e di Antony, onde acquisire quei dati indispensabili, in base ai quali si possa con sicurezza decidere intorno alla interessante questione [3].

Da quanto sopra è esposto si deduce molto nettamente che la

[1] Berichte *40*, 690 (1907); *44*, 306 (1911).

[2] Gazz. chim. ital., *30* (2), 511 (1900).

[3] Con un nuovo studio sovra i clororutenati si avrà anche modo di risolvere le incertezze che si hanno circa le diverse proprietà che presenterebbero gli aquo-cloro-rutenati ed i sesquiclororutenati, ottenuti dallo

modificazione proposta dal Briggs non ha per ora alcuna sicura base sperimentale, nè d'altronde è supponibile, come sopra si è osservato, che un numero così grande di stereoisomeri, a cui dovrebbe contribuire ogni anione complesso, si tenga tanto ostinatamente nascosto all'osservazione dei chimici. Vi sono acidi complessi adoperati con grandissima frequenza nelle manipolazioni chimiche, (così ad es.: l'acido cloroplatinico $[PtCl_6]H_2$ impiegato nella comunissima ricerca e determinazione del potassio, nella formazione di numerosissimi cloroplatinati di basi organiche, così l'acido cloroaurico $[AuCl_4]H$, l'acido fluosilicico $[SiFl_6]H_2$ etc., etc.) senza che mai sia comparso da parte di essi accenno all'isomeria in questione.

Notisi bene poi che il numero di isomeri a cui dovrebbe dare origine la modificazione proposta dai Briggs, aumenta notevolmente quando per ogni acido complesso si prendano in considerazione non più cationi monovalenti, ma sebbene polivalenti. Così ad es.: mentre di cloroplatinati di basi monovalenti $[PtCl_6]Me_2$ e bivalenti $[PtCl_6]Me$ potrebbero esistere rispettivamente solo due stereoisomeri (1— 2, 1— 6), quando si passa a cloroplatinati di basi trivalenti $[PtCl_6]_3Me_2$ il numero degli stereoisomeri prevedibili aumenta considerevolmente giacchè si hanno tre aggruppamenti ottaedrici di fronte ai quali vanno in tutti i modi possibili distribuite le sei valenze dei due cationi extra-coordinati. Le complicazioni ed il numero degli isomeri prevedibili crescerebbero in tal modo a dismisura.

Per terminare: non può asserirsi che la conclusione cui è giunto il Briggs sia illogico; potrà anche darsi che in un avvenire più o meno prossimo essa trovi quella sicura base sperimentale che ora le manca completamente, ma, allo stato attuale delle conoscenze, non può che rimanere inalterato l'originario concetto d Werner circa la maniera di attacco e la posizione dei radicali extracoordinati.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

---

stesso Howe (Journ. Americ. Chemic. Soc. *26*, 543) (1904) e quelli preparati per altra via da Miolati e Tagiuri (loc. cit.).

Stando alle idee del Briggs, come è facile soorgere subito tracciando la relativa configurazione ottaedrica, serebbero possibili tre aquoclororutenati $[RuCl_5(H_2O)]K_2$ stereoisomeri, giacchè la molecola di acqua che entra nel complesso coordinato, anmenta rispetto all'esaolororutenato $[RuCl_6]K_2$, la possibilità di collegare in diverse posizioni i due atomi di potassio con gli atomi di cloro.

Sulla picrotossina.

Nota di F. ANGELICO.

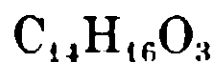
(Giunta il 7 ottobre 1912).

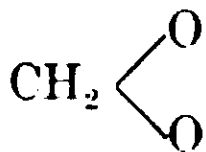
In una nota precedente da me pubblicata nello scorso anno, (1) nella quale dimostrai che lo stesso nucleo fondamentale esiste nella picrotossinina e nella picrotina, richiamavo l'attenzione su di un fatto caratteristico, cioè, che, mentre con relativa facilità si può chiarire la natura di alcuni atomi di ossigeno, per due soltanto non mi era stato possibile stabilirne la funzione, e ciò tanto nelle sostanze di partenza quanto nei derivati da me ottenuti e descritti.

Per tal ragione nella suddetta memoria esposi diverse esperienze da me tentate sempre infruttuosamente, tendenti allo scopo di rilevare l'ufficio di detti atomi di ossigeno.

Proseguendo le mie ricerche su tale indirizzo sono arrivato a conclusioni di un certo interesse, e che credo opportuno rendere subito di pubblica ragione.

Tra i prodotti da me isolati nell'azione dell'acido iodidrico e del fosforo rosso sulla picrotossina descrissi un chetone della formula

$$C_{14}H_{16}O_3$$

il quale ha un solo atomo di ossigeno capace di reagire con l'idrossilammina, mentre gli altri due non sono nè aldeidici, nè chetonici, nè pironici, nè chinonici, nè ossidrilici nè contribuiscono a formare un aggruppamento ossimetilenico

$$CH_2\langle{}^{O}_{O}$$

così sparso in natura.

Però questo chetone posto a ricadere con soluzione alcoolica con-

(1) Gazzetta Chimica italiana 41, II pag. 46.

centrata di potassa caustica fornisce con buon rendimento un nuovo corpo della formula

$$C_{12}H_{14}O_2.$$

gr. 0,2896 sostanza : CO_2 0,8022, H_2O 0,1957 — gr. 0,1284 sostanza CO_2 0,3557, H_2O 0,0861 — gr. 0,1808 sostanza: CO_2 0,5050 H_2O 0,1234:

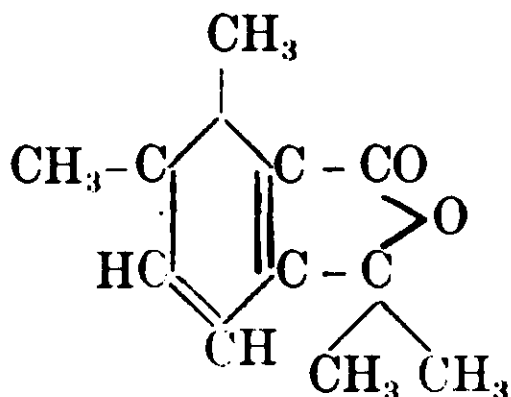
$C_{12}H_{14}O_2$

Calcolato	C 75,72	H 7,30
Trovato	C 75,54-75,55-76,10	H 7,50-7,38-7,60

Cristallizza dall'etere del petrolio in grossi aghi bianchi, fonde a 81°, distilla indecomposto a 290° alla pressione ordinaria, è volatile al vapor d'acqua ed ha odore di sedano, come le ftalidi. Bollito prolungatamente con potassa concentrata passa, sebbene con stento, in soluzione, è abbastanza stabile al permanganato potassico, ed all'azione dell'acido cloridrico e iodidrico (a. 1,70°) a 180° in tubo chiuso.

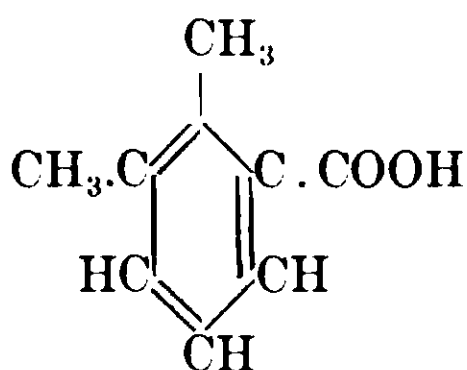
Questi caratteri di grande resistenza non debbono però sorprendere, giacchè è noto che il Kothe (1) avendo preparato la dimetilftalide per l'azione dell'ioduro di metile e polvere di zinco sull'anidride ftalica, trova che il prodotto di reazione è molto stabile all'acido iodidrico ed alla potassa alcoolica.

Però, essendo Gucci il (2) riuscito per azione della potassa solida ad elevata temperatura a scindere la dietilftalide in acido benzoico e dietilacetone, a me parve che una tale reazione dovesse adattarsi bene allo studio di questa sostanza. In seguito a tali esperienze ne ho stabilito la struttura che é la seguente:

CH_3
CH_3-C ⟋ ⟍ C - CO
$>O$
HC ⟍ ⟋ C - C
CH — CH_3 CH_3

Scaldando la ftalide con il triplo del suo peso di potassa caustica in polvere, in bagno di lega a 260°-280°, fornisce acetone che

(1) Annalen der Chemie 248, p. 62-63.
(2) Rend. Acc. Lincei [5]. 6- I. 295-298.

ho caratterizzato in vari modi, ed un acido (noto) 1-2 dimetil-3 benzol carbonico che fonde a 144^0:

```
              CH3
               |
      CH3.C  /  \ C.COOH
          |      ||
          HC      CH
             \  /
              CH
```

Gr. 0,1375 sost. CO_2 0,3615 H_2O 0,0780 — gr. 0,1760 sost. CO_2 0,4626 H_2O 0,1072,

$C_9H_{10}O_2$

Calcolato C 72 H 6,66

Trovato C 71,71-71,68 H 6,30-6,76

Il sale di bario di quest'acido distillato a secco con ossido di bario fornì

orto-xilolo

che fu caratterizzato per il suo punto d'ebollizione, per l'analisi e perchè ossidato diede acido ftalico.

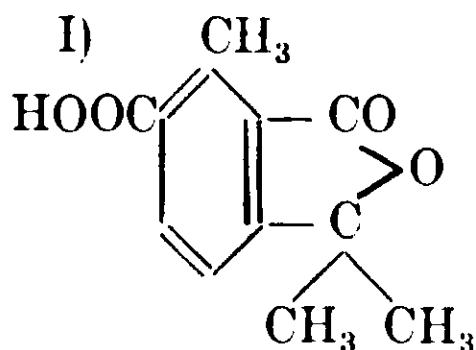
Gr. 0,1558 sost. CO_2 0,5160 H_2O 0,1344

C_8H_{10}.

Calcolato C 90,56 H 9,43

Trovato C 90,33 H 9,58

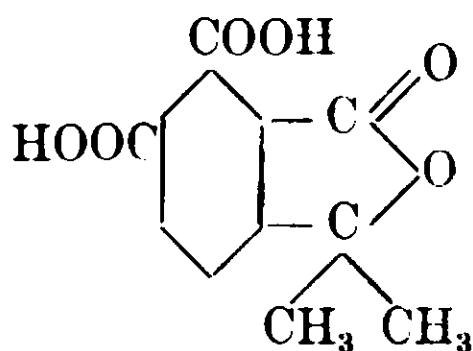
Se invece la ftalide si ossida con acido nitrico, allora il gruppo ftalidico rimane intatto e si ossida il solo metile in posizione I) dando un acido della formula $C_{12}H_{12}O_4$, al quale, probabilmente spetta la struttura

```
     I)   CH3
   HOOC /   \ — CO
       |    ||     >O
       |    || — C
        \  /     / \
              CH3   CH3
```

Gr. 0,1886 sost. CO_2 0,4480 H_2 0,0974.

Calcolato C 65,45 H 5,41

Trovato C 65,50 H 5,74

La ftalide finalmente ossidata con permanganato di potassa, in mezzo alcalino, dà un omologo dell'acido orto ftalico $C_{12}H_{10}O_6 . H_2O$ al quale spetta la struttura:

$$\text{HOOC}-C_6H_2(\text{COOH})<\begin{matrix}C=O \\ O \\ C(CH_3)_2\end{matrix}$$

Gr. 0,1712 sost. CO_2 0,3384 H_2O 0,0708 — gr. 0,1805 sost. CO_2 0,3572 H_2O 0,0738.

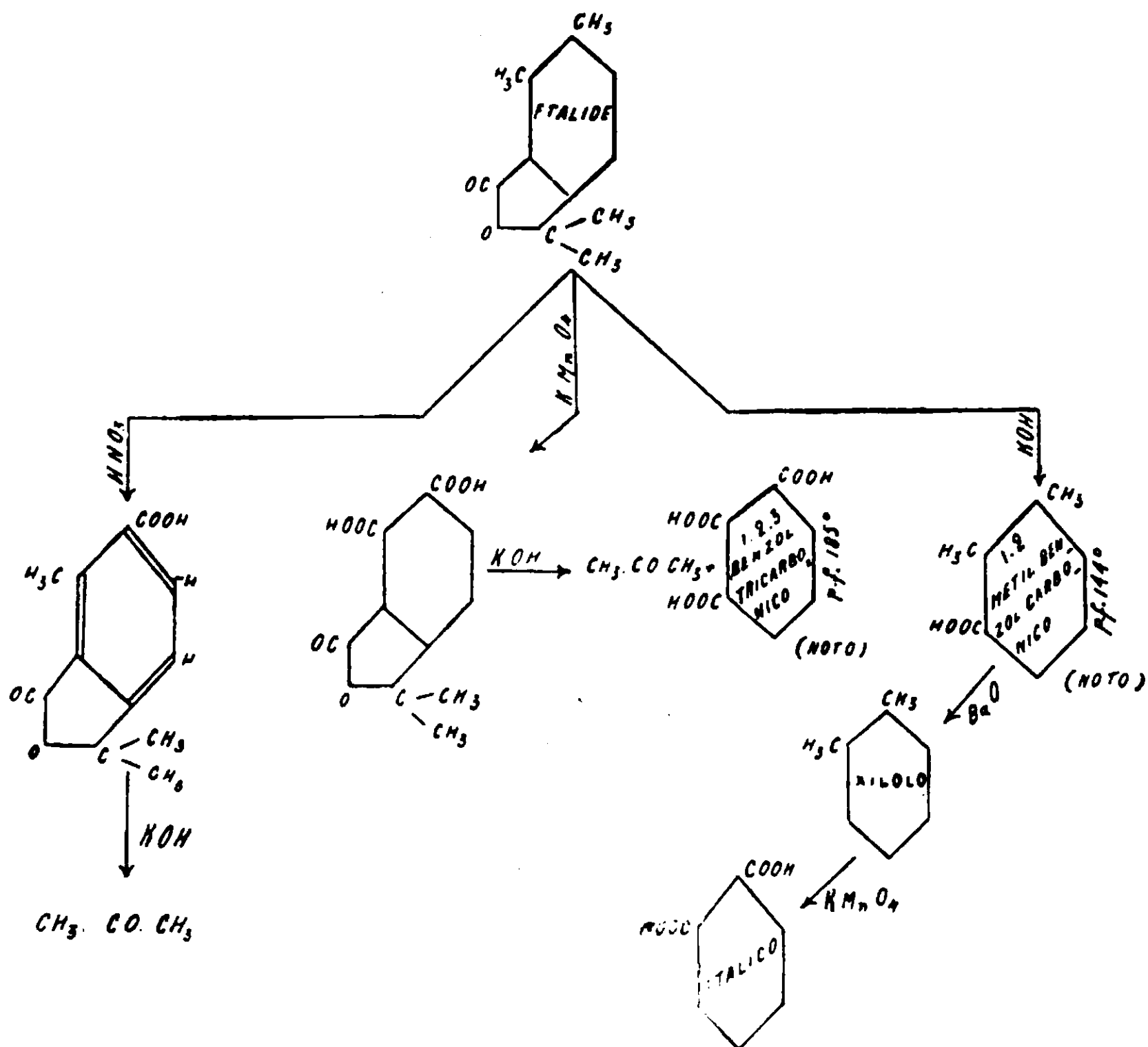
$C_{12}H_{10}O_6 \cdot H_2O$.

Calcolato C 53,76 H 4,47

Trovato C 53,97-53,91 H 4,50-4,58.

Quest'acido con resorcina dà una fluorescina e fuso con potassa fornisce acetone ed acido 1.2.3-benzol-carbonico che fonde verso 185° (noto).

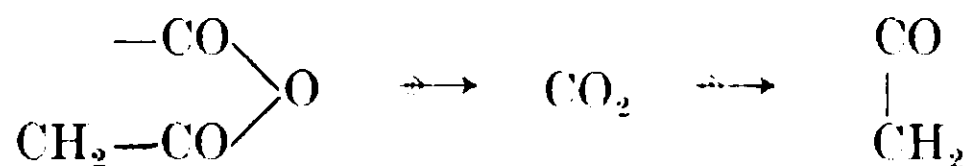
L'acido suddetto cristallizza con una molecola di acqua che perde verso 130°, dà un sale acido di potassio ben cristallizzato ed un bellissimo sale di argento.

Queste esperienze dimostrano che la costituzione assegnata alla ftalide è esatta, ed il seguente schema ne illustra i passaggi.

Il chetone che dà origine alla ftalide perde anch'esso per azione della fusione con potassa acetone, e contiene molto probabilmente il gruppo chetometilenico giacchè per azione del nitrito d'amile in presenza di etilato sodico dà un isonitroso composto che fonde decomponendosi a 215° e che per azione deil'idrossilamina si trasforma in diossima. In base a questi risultati, e tenendo conto di quanto fu già esposto nella nota precedente, io credo che la picrotossinina e la picrotina anzicchè derivati dell'idronaftalina possano considerarsi qual derivati dell'idrobenzoloe precisamente la picrotossinina potrebbe considerarsi come un derivato del tetraidrobenzolo, mentre invece la picrotina dell' esaidrobenzolo, ciò che è giustificato dalla maggiore resistenza al permanganato ed agli alcali a freddo. Tenendo poi conto dell'azione eminentemente convulsivante di queste sostanze in ispecie per la picrotossinina, con molta probabilità dovrà esistere un ponte nella molecola di questa sostanza (caratteristica posta in rilievo da Angeli [1]), sebbene l'ossidazione non abbia mai fornito acidi malonici bisostituiti.

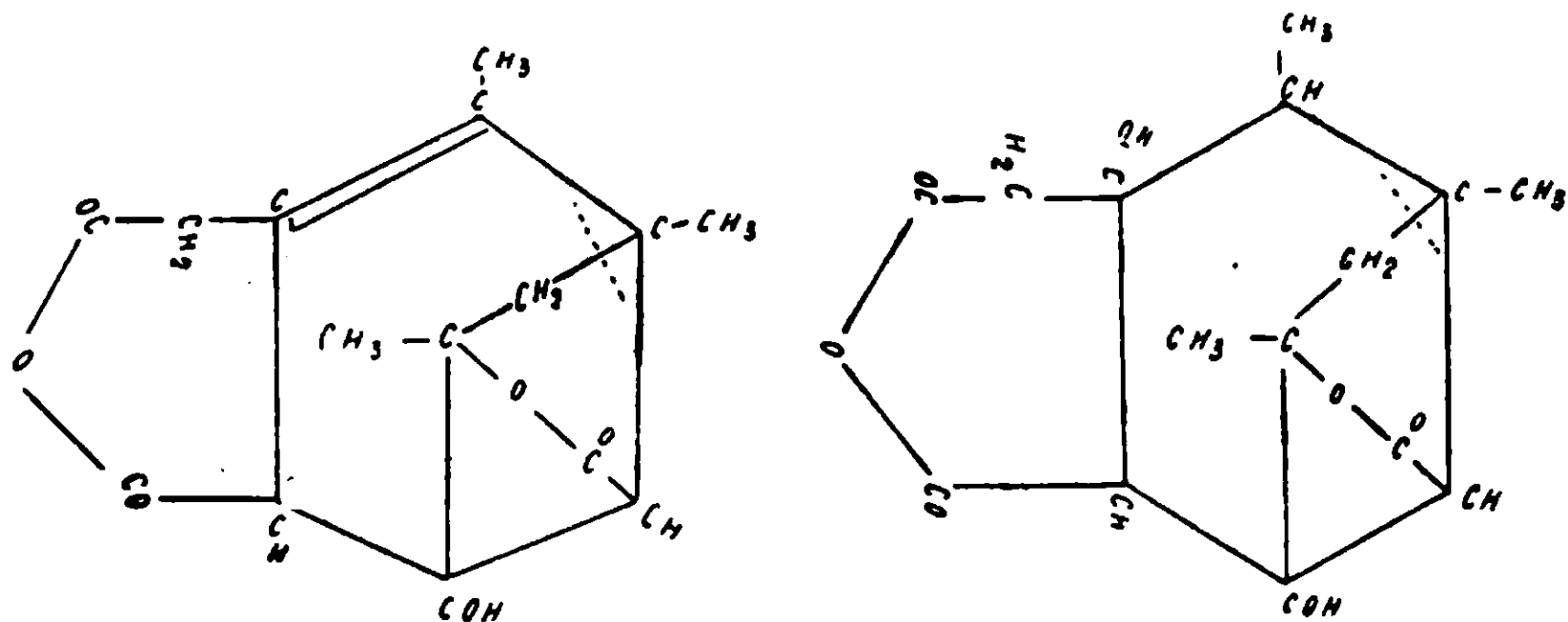
E siccome la picrotina contiene una molecola di H_2O in più della picrotossininina questa dovrà contenere un solo ossidrile come del resto già dissi nella nota precedente, sebbene R. Meyer e Bruger dall'acetilderivato concludono che essa contenga due ossidrili. L'equivoco è facile quando si pensi che il trovato da loro ben sta in accordo tanto con il monoacetil che col diacetilderivato

monoacetile				diacetile	
calcolato $C_{17}H_{18}O_7$		trovato		calcolato $C_{19}H_{20}O_8$	
C	61,07	C	60,75	C	60,64
H	5,38	H	5,66	H	5,32

Finalmente avendo supposto che nella picrotossinina e nella picrotina esistono tre atomi di ossigeno sotto forma di anidride.

$$\begin{matrix} -CO \\ \vert \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O \longrightarrow CO_2 \longrightarrow \begin{matrix} CO \\ \vert \\ CH_2 \end{matrix}$$

dalla quale per eliminazione di anidride carbonica si origina il chetone, ne segue che nella picrotossinina i 6 atomi di ossigeno sono tre sotto forma anidridica, uno sotto forma ossidrilica, due lattonici; nella picrotina, che ha una molecola di H_2O in più, vi sono due ossidrili.

[1] Rendiconti Ac. Lincei (5) 16-1-159.

Formule da prendersi in considerazione, e che per il momento pongo *con molto riserbo*, in attesa di ulteriori indagini che ho in corso, sarebbero

Nell'azione degli acidi si rompe il ponte, si elimina acqua e precisamente una molecola dalla picrotossinina e due dalla picrotina, e così prendono origine, per la comparsa di tre doppi legami nel nucleo esatomico i composti aromatici.

Mi riserbavo di esporre queste ricerche nel prossimo Congresso di Genova ma essendo comparsa nell'ultimo fascicolo dei Berichte (V 44 fasc. 12, pag. 2555, pubblicato il 28 settembre 1912) una seconda nota di Johannes Sielisch, nella quale *per altra via* arriva alla stessa ftalide, che però non riesce a caratterizzare, ho creduto pubblicare *affrettamente* questa nota alla quale seguirà la descrizione dettagliata dell'esperienza.

Palermo — Istituto di Chimica Farmaceutica — 5 Ottobre **1912.**

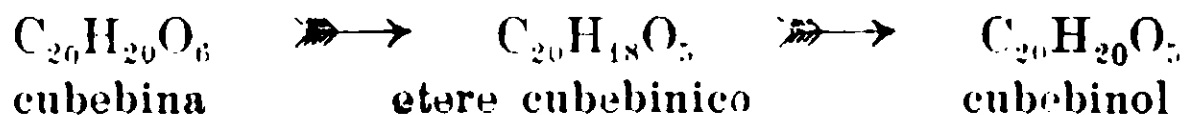
Sulla cubebina.

Nota IV [1] di EFISIO MAMELI.

Sull'etere isocubebinico.

Una delle proprietà caratteristiche della cubebina, che ho messo in evidenza nelle memorie precedenti, è quella di eliminare facilmente una molecola d'acqua dai due ossidrili alcoolici, quando sia sottoposta a opportuni mezzi disidratanti. Si è avuto così finora la formazione di un etere interno, l'etere cubebinico.

Questo fatto veniva a confermare la natura di glicole della cubebina, da me affermata nella nota I; essa presenta infatti un comportamento del tutto analogo a quello dei pinaconi e dei loro derivati in generale. Come dal pinacone si ottengono dei prodotti di disidratazione e da questi per riduzione l'alcool pinacolico, così dalla cubebina si ottiene l'etere cubebinico (nota II) che, per riduzione (nota III), fornisce un alcool monoatomico primario, che ho chiamato cubebinol:

$$\underset{\text{cubebina}}{C_{20}H_{20}O_6} \longrightarrow \underset{\text{etere cubebinico}}{C_{20}H_{18}O_5} \longrightarrow \underset{\text{cubebinol}}{C_{20}H_{20}O_5}$$

Il numero dei prodotti di disidratazione forniti dai pinaconi è variabile: spesso è di due (α e β pinacoline), talvolta anche maggiore; della cubebina invece si conosceva il solo etere cubebinico.

Avevo però, in qualche caso, notato, nei processi seguiti per la prepararazione dell'etere cubebinico (azione dell'anidride acetica, dell'acido ossalico, dell'anidride fosforica, dei cloruri di fosforo, del cloruro di acetile, dell'acido iodidrico sulla cubebina), la formazione di tracce di un corpo a punto di fusione più elevato dell'etere cubebinico stesso, ma sempre in piccolissima quantità. Allo scopo di ottenerlo con migliori rendimenti, ho tentato nuovi e svariati mezzi di disidratazione della cubebina, finchè per azione di piccole quantità di acido solforico concentrato sulla soluzione acetica satura di cubebina, nelle condizioni che descriverò nella parte sperimentale, giunsi a poter ottenere

[1] Vedi note precedenti in Gazz. Chim. Ital., 1907 37, II, 483: 1909, 39, I, 477, 494: Moniteur scientifique, 1911, II, 439, 419, 456. Un cenno preventivo su questa nota IV fu dato al VII congresso internazionale di chimica applicata (Atti del congresso, Londra, 1909, Sez. VIII, B. 76) e alla Società Medico-chirurgica di Pavia (Bollettino della società, 1910, 24. 241).

il nuovo prodotto di disidratazione quasi puro e con ottimo rendimento.

Poichè si presenta anch'esso come un etere interno e poichè ha la stessa formola bruta dell'etere cubebinico, lo chiamerò etere isocubebinico.

É un corpo ben cristallizzato, p. f. 154°; otticamente attivo. Ho constatato che in esso sono assenti sia gruppi carbonilici, sia ossidrilici, perchè rimane inalterato con tutti i reattivi diagnostici relativi. Inoltre non presenta doppi legami svelabili dal bromo o dal permanganato potassico. Resiste inalterato all'azione del calore sia direttamente alla temperatura di fusione, come a temperature superiori ai 20-30°.

Per le ragioni esposte nella nota II, a proposito dell' etere cubebinico, si può quindi ritenere che si tratti di un ossido interno complesso e ciò viene confermato dalla resistenza che esso -- come l'etere cubebinico -- presenta all'addizione di acqua e di ammoniaca, anche per riscaldamento a 150°, per 24 ore.

L'etere isocubebinico si comporta con gli ossidanti analogamente alla cubebina e all'etere cubebinico: difficilmente cioè viene intaccato (azione del permanganato sulla sospensione dell'etere isocubebinico in acqua e sulla soluzione in acetone, azione dell'acido nitrico diluito), e, quando ciò avviene, si ha come prodotto principale acido piperonilico, e poi anidride carbonica, acido acetico e acido ossalico.

É interessante il fatto che, mentre la riduzione dell'etere cubebinico si compie con facilità, per mezzo del sodio ed alcool etilico, dando luogo alla formazione del cubebinol, l' etere isocubebinico, nelle stesse condizioni, e anche in condizioni più energiche di riduzione (sodio ed alcool amilico, sia a freddo che a caldo, ovvero amalgama di sodio) rimane inalterato. Fornisce invece e facilmente il cubebinol quando lo si riscaldi a ricadere con acidi diluiti. Questo procedimento, che, specialmente con acido cloridrico, dà rendimenti quasi quantitativi, ci indica una più comoda via per preparare il cubebinol.

La riduzione dell'etere isocubebinico in cubebinol evidentemente deve essere accompagnata da una ossidazione dell'etere isocubebinico, o almeno, dato il buon rendimento in cubebinol, di un suo prodotto di decomposizione. Ora io non sono riuscito ad isolare nè un acido, per mezzo dei carbonati alcalini sul prodotto grezzo della reazione,

uè altro prodotto ossigenato, a meno che questo non sia rappresentato da piccola quantità di una sostanza resinosa, che si forma contemporaneamente al cubebinol, ma che finora non ho potuto purificare.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione dell' etere isocubebinico.

Tralasciando le numerose esperienze fatte in via preliminare per studiare l'azione di molti disidratanti sulla cubebina in svariate condizioni, indicherò il metodo che permette di passare dalla cubebina all'etere isocubebinico già quasi puro e con rendimento quasi quantitativo.

Si scioglie a freddo la cubebina, finemente polverizzata, nella minor quantità possibile di acido acetico concentrato 99 % (35-40 cmc. per ogni gr. di cubebina), aiutando con forte agitazione; indi vi si versano poche gocce di acido solforico concentrato (un cmc. per ogni 4 gr. di cubebina). La soluzione prima incolora acquista subito una colorazione rosa tendente al violetto. Se, dopo poco tempo di agitazione (mezz'ora), si versa la massa liquida nel triplo volume di acqua, si ottiene un precipitato bianco, che, raccolto, lavato e purificato per cristallizzazione dall'alcool bollente, fornisce delle belle scagliette sottili, aghiformi, lucenti, incolori, p. f. 157°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

Sostanza seccata a 120°, gr. 0.2113 : CO_2 gr. 0.5492. H_2O gr. 0.1101.

Calcolato per $C_{20}H_{18}O_5$: C % 70.97 ; H % 5.38 ; trovato C 70.88 ; H_2O 5.84.

La determinazione del peso molecolare si fece crioscopicamente in soluzione acetica.

Gr. 0.1784 di etere isocubebinico sciolti in gr. 6,6902 di acido acetico diedero un abbassamento di 0°.350. Calcolato per $C_{20}H_{18}O_5$, M 338.18 ; trovato 299.85.

Il potere rotatorio fu determinato in soluzione benzenica. Gr. 2,4809 sciolti in 100 cmc. di benzolo diedero una soluzione, che, in tubo da 22 cmc. e alla luce monocromatica del sodio, fornì una deviazione $\alpha = + 1,42$. per cui si calcola:

$$[\alpha]_D = + 26,02$$

Il rendimento nella preparazione dell'etere isocubebinico è scarso.

se si usa un eccesso di acido solforico, o si prolunga troppo il contatto con la soluzione acetica, oppure se si agisce a caldo, perchè in tal caso l'etere isocubebinico rimane inquinato di sostanze resinose, che le successive cristallizzazioni non riescono a scacciare completamente.

L'etere isocubebinico è solubile in cloroformio, in acido acetico ed in benzolo, da cui cristallizza in scagliette splendentti. É insolubile in acqua ed in etere, anche a caldo. È pochissimo solubile in alcool a freddo, discretamente a caldo. È insipido, se posto direttamente sulla lingua; amaro se in soluzione alcoolica.

Con acido solforico dà una reazione cromatica analoga a quelle già descritte per gli altri derivati della cubebina: il corpo si colora subito in rosso, o in violetto scuro, mentre l'acido solforico si colora in rosso vivo.

L'assenza dei gruppi carbonilici nell'etere isocubebinico fu dedotta dal fatto che non reagisce con fenilidrazina, nè in soluzione alcoolica, nè in soluzione acetica, con idrossilamina, con semicarbazide, non dà la reazione di Legai, nè quella con l'acido benzosolfoidrossamico, non colora il reattivo di Schiff, non riduce la soluzione di argento ammoniacale, nè il liquido di Fehling. Inoltre si constatò, come fu già detto, l'assenza di gruppi ossidrilici perchè rimane inalterato con l'anidride acetica, come pure col reattivo di Dèniges ([1]).

I risultati di queste ricerche, che credo inutile riferire partitamente, insieme a quelle già indicate, inducono, come abbiamo visto, a ritenere che il corpo ottenuto sia un etere interno.

Poichè i due eteri interni ora noti si ottengono per azione di tracce di acidi (HI, HBr per l'etere cubebinico, H_2SO_4 per l'etere isocubebinico) sulla soluzione acetica della cubebina, ho studiato, in svariate condizioni, se l'acido acetico da solo potesse esercitare un'azione disidratante sulla cubebina, con risultato negativo.

Passaggio dall'etere isocubebinico al cubebinol.

Mentre, come si disse, l'etere cubebinico si trasforma facilmente in cubebinol per azione dei riducenti, l'etere isocubebinico resiste al-

([1]) Ann. Chim. Phys., 1899, *18* 391, 394.

l'azione dei riducenti. Invece si trasforma in cubebinol per azione a caldo degli acidi sia diluiti, come concentrati (HCl, H_2SO_4).

A questo scopo, i migliori risultati si hanno se si riscalda l'etere isocubebinico (5 gr.) con 100 cmc. HCl 15 %, a ricadere. Dopo pochi minuti il liquido acquista una colorazione rossa, mentre il corpo fonde in un olio giallo. Un quarto d'ora di ebollizione è sufficiente per completare la reazione. Col raffreddamento l'olio si solidifica in una massa, che, separata dal liquido acido per filtrazione e cristallizzata dall'alcool, fornisce esclusivamente cubebinol (gr. 4,2—4,6) p. f. 92°, che fu riconosciuto anche per mezzo del suo acetilderivato, p. f. 71°, già descritto. La identità dei due corpi fu confermata dal punto di fusione inalterato delle loro miscele con esemplari precedentemente preparati secondo i metodi indicati per entrambi nella nota III.

Nel liquido acido filtrato si ha inoltre piccola quantità di una sostanza d'aspetto resinoso, rosso-mattone, solubile in alcool, ma che non si potè nè purificare nè ottenere in discreta quantità.

Ricerche ulteriori per tentare di constatare la formazione, nella reazione descritta, di acidi, di lattoni. di composti non saturi diedero risultato negativo.

L'acido cloridrico agendo a freddo, sia diluito che fumante, è invece senza azione sull'etere isocubebinico, anche dopo lungo contatto. L'acido solforico (15 %) fornisce scarse quantità di cubebinol, anche per riscaldamento prolungato parecchie ore: la maggior parte dell'etere isocubebinico rimane inalterata.

Ringrazio il dott. Giacomo Bellinzoni per l'aiuto prestatomi durante le precedenti ricerche.

Pavia — Istituto di Chimica generale dell'Università, ottobre 1912.

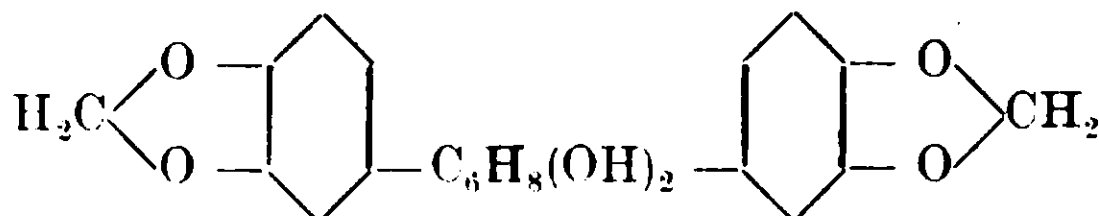
Sulla Cubebina.

Nota V [1] di EFISIO MAMELI.

(Giunta il 19 ottobre 1912).

Ossidazione della cubebina con gli ipobromiti alcalini.

Come è noto, la cubebina $C_{20}H_{20}O_6$ contiene, oltre due nuclei piperonilici, una porzione della molecola ancora ignota $>C_6H_8(OH)_2$:

$$H_2C\langle^{O-}_{O-}C_6H_3-C_6H_8(OH)_2-C_6H_3\langle^{-O}_{-O}\rangle CH_2$$

nella quale, per il rapporto fra gli atomi di carbonio e quelli di idrogeno, si può supporre essere presente un anello tri-, o tetra-, opentametilenico. È escluso l'anello esametilenico, data la presenza da me dimostrata di un gruppo alcoolico primario.

In continuazione alle ricerche riferite nelle memorie precedenti, cercai di ottenere dei prodotti di ossidazione, che permettessero di svelare la costituzione di questa parte non nota della molecola.

Ma l'ossidazione della cubebina e dei suoi derivati presenta, nel maggior numero dei casi, grandi difficoltà, a cui ho già accennato nelle altre memorie e che erano state incontrate anche dagli altri chimici che hanno studiato la cubebina.

Si ha cioè che l'ossidazione, quando si effettua, lascia integri o quasi i gruppi piperonilici, ma attacca profondamente il gruppo polimetilenico centrale, del quale si possono allora rinvenire solo piccoli frammenti (CO_2, CH_3CO_2H, $COOH.COOH$), non atti a svelarne la natura. Così Weidel [2], per trattamento della cubebina con acido nitrico, ottenne acido picrico e acido ossalico; e per fusione con gli alcali ottenne acido protocatechico, acido acetico e CO_2. Pomeranz [3] per ossidazione della cubebina con $KMnO_4$ ottenne acido piperonilico, acido ossalico e CO_2, ed i medesimi prodotti ricavai ripetendo quel-

(1) Vedi note precedenti in Gazz. Chim. ital. 1907, *37*, II, 483; 1909, *39*, I, 477, 494; 1912, II, e Moniteur scientifique 1911, II, 439, 449, 456. Atti VII Congresso internazionale di Chimica applicata, Londra, 1909, X, 157.

(2) Sitzungsberichte Akademie Wissenschaften, Wien 1877, *74*, II, 377.

(3) Monat. f. chem. 1887, *8*, 466.

l'ossidazione [1]; per l'etere cubebinico, il cubebinol e l'etere isocubebinico osservai [2] che, in condizioni blande, non vengono attaccati dai più comuni ossidanti, mentre, in condizioni più energiche di ossidazione, danno acido piperonilico o aldeide piperonilica e grandi quantità di CO_2. Un altro inconveniente, che si riscontra poi in queste reazioni di ossidazioni della cubebina e dei suoi derivati, è la facilità con cui si trasformano in prodotti oleosi a caldo, votrosi o resinosi a freddo, che non si riesce a cristallizzare o altrimenti purificare.

Allo scopo di trovare condizioni di esperimento, che conducessero a risultati migliori, e specialmente che determinassero una trasformazione in tale gruppo centrale $>C_6H_8(OH)_2$, senza alterarlo profondamente e staccarlo dai nuclei piperonilici, ho eseguito nuovi e numerosi tentativi di ossidazione della cubebina e dei suoi derivati. La maggior parte delle nuove reazioni tentate (acqua ossigenata in presenza o no di catalizzanti, acqua di bromo, acqua di iodio, liquore di Fehling, ossido di argento, reattivo di Nessler, acido nitrico diluito, nitrato di piombo, perossido di piombo e acido cloridrico) hanno dato risultati analoghi ai precedenti.

Migliori risultati ha dato invece l'ossidazione della cubebina con gli ipobromiti alcalini; e in questa nota descriverò appunto i nuovi prodotti così ottenuti.

La cubebina, sospesa in soluzione fortemente alcalina di ipobromito sodico o potassico si trasforma a temperatura ordinaria nel sale di un acido nuovo, che, per le ragioni che vedremo subito, chiamerò *acido ossicubebinico*.

Questo acido è instabile; si può, in speciali condizioni ottenerlo libero, ma si disidrata con grande facilità. Ne ho ottenuto alcuni sali metallici, un ester, e specialmente ho studiato il prodotto di disidratazione in cui esso si trasforma spontaneamente.

Tale prodotto ha la formola bruta $C_{20}H_{18}O_6$ e lo chiamerò *cubebinolide*, perchè è un lattone, come dimostra il seguente comportamento:

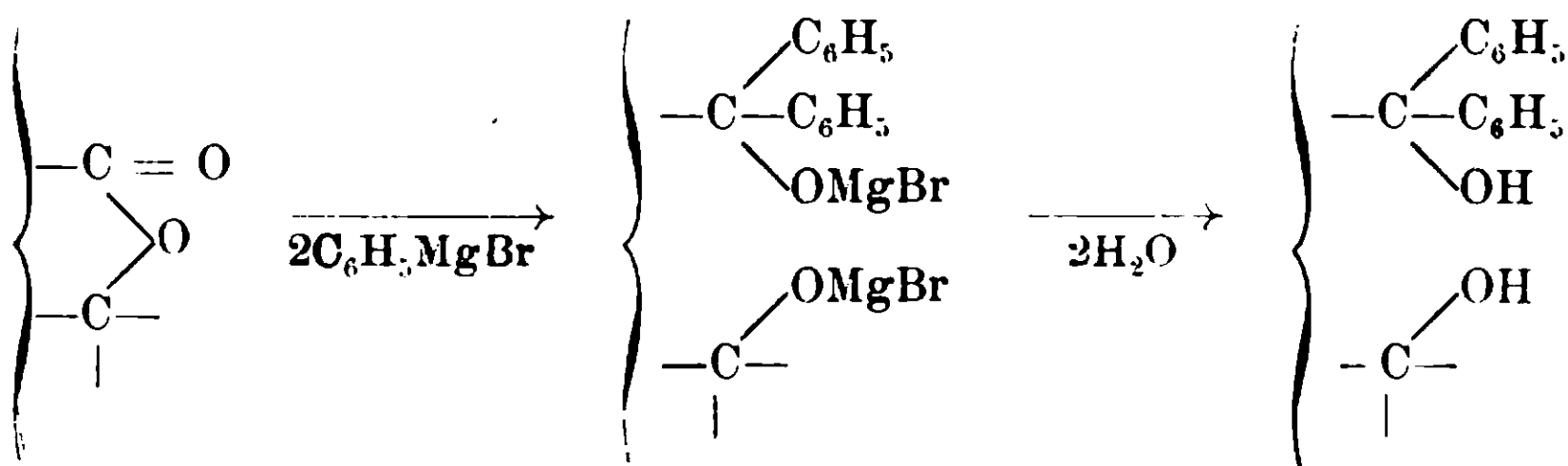
1) È insolubile nell'acqua a freddo e a caldo, quasi insolubile negli idrati e nei carbonati alcalini a freddo, lentamente solubile

[1] Gazz. chim. ital. 1907, *37*, II, 505.
[2] Gazz. chim. ital. 1909, *39*, I, 495, 499; 1912, II.

negli idrati e nei carbonati alcalini all'ebollizione, con formazione di sali.

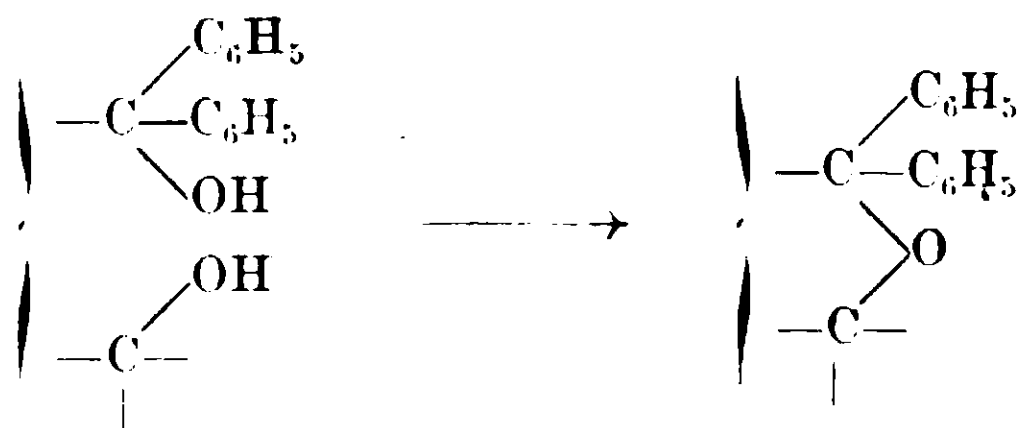
2) Il sale sodico che così si forma contiene un atomo di metallo per ogni molecola di acido, i sali alcalino-terrosi formatisi analogamente contengono un atomo di metallo per due molecole di acido. La titolazione con Na OH della cubebinolide in soluzione alcoolica conferma trattarsi del lattone di un acido monocarbossilico.

3) Il nuovo corpo si combina con i composti organo-magnesiaci: entrano in reazione due diverse funzionalità ossigenate, per cui si ha l'introduzione di due nuovi radicali nella molecola, come appunto avviene nei lattoni [1]. Così, facendo agire il bromuro di magnesio-fenile sul nuovo composto, si può ritenere che in un primo momento si sia formato il composto di addizione organo-metallico, il quale, per azione dell'acqua, si sarebbe trasformato in un glicole

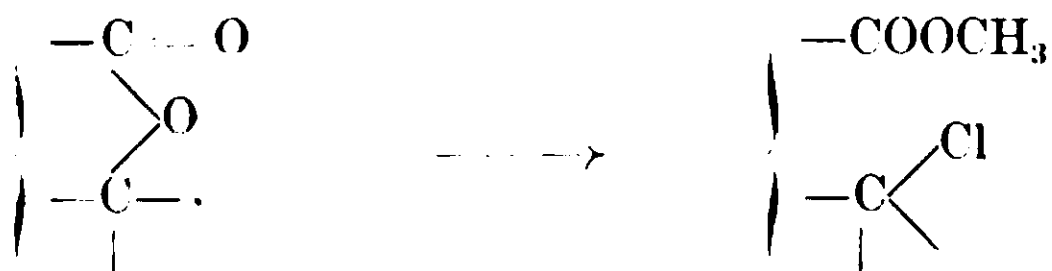
$$\left\{\begin{array}{l} -C=O \\ \quad \rangle O \\ -C- \\ \quad | \end{array}\right. \xrightarrow[2C_6H_5MgBr]{} \left\{\begin{array}{l} -C(C_6H_5)(C_6H_5)(OMgBr) \\ \\ -C(OMgBr)- \\ \quad | \end{array}\right. \xrightarrow[2H_2O]{} \left\{\begin{array}{l} -C(C_6H_5)(C_6H_5)(OH) \\ \\ -C(OH)- \\ \quad | \end{array}\right.$$

Ordinariamente, nell'azione dei composti organo-magnesiaci sui lattoni, la reazione si arresta a questo punto: si arriva cioè a un glicole contenente due nuovi radicali nella molecola. Nel caso mio sarei così dovuto arrivare a un glicole differenziantesi dalla cubebina in questa parte della molecola per la presenza di due fenili. Ma poichè fra i due ossidrili del nuovo glicole, i quali, come vedremo in seguito, devono occupare nella molecola le stesse posizioni dei due ossidrili della cubebina, esiste quella spiccata tendenza, già da me illustrata nelle memorie precedenti, di eliminare una molecola d'acqua per dar luogo ad un ossido interno, tendenza che, in questo caso è aumentata per ragioni steriche, derivanti dalla presenza dei due radicali fenilici, così invece di ottenere il glicole suddetto, ebbi,

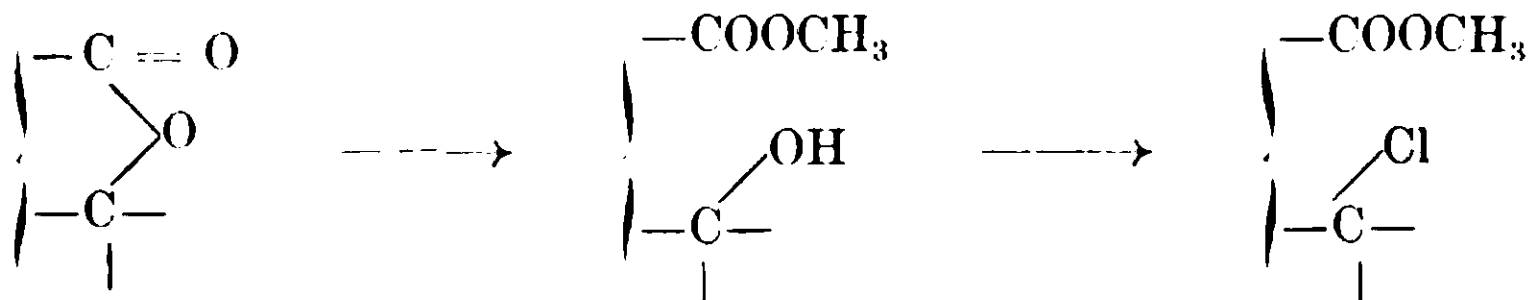
[1] Honbon, Ber. Deut. chem. Gesoll. **1904**, *37*, **489**; Henry, Comp. rend. **1906**, *143*, 1221; Meyer-Iacobson, Lehrbuch organ. chem. **1910**, I vol. II parte, **580**.

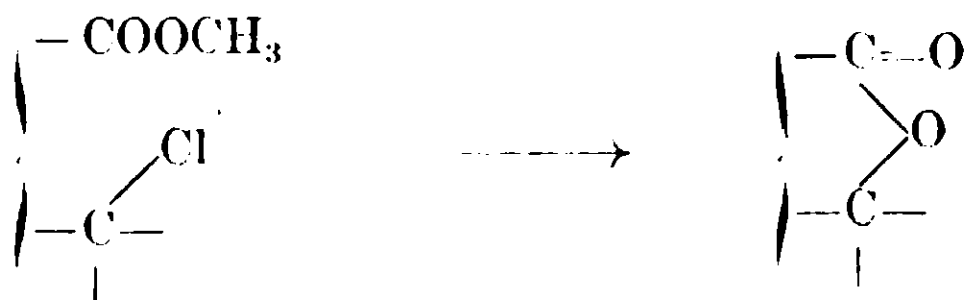
come termine ultimo della reazione, il suo prodotto di disidratazione:

$$\begin{array}{l} -C(C_6H_5)(C_6H_5)(OH) \\ -C(OH)- \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} -C(C_6H_5)(C_6H_5)- \\ \quad > O \\ -C- \end{array}$$

Questo corpo non si combina coi reattivi diagnostici degli ossidrili e dei carbonili, ed è da ritenersi come un nuovo etere interno. Esso presenta, come vedremo nella parte sperimentale, analogia, per un lato del suo comportamento con l'etere cubebinico, per un altro lato, con l'etere isocubebinico.

4) Facendo agire l'acido cloridrico gasoso e secco sulla soluzione del lattone in alcool metilico, si ottiene un ester clorurato, che presenta la formola bruta $C_{24}H_{24}O_6Cl$. La sua formazione può spiegarsi ammettendo che al gruppo lattonico si addizioni il CH_3Cl:

$$\begin{array}{l} -C=O \\ \quad > O \\ -C- \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} -COOCH_3 \\ -C(Cl)< \end{array}$$

oppure, ciò che torna lo stesso, che, in un primo momento, si formi l'ester ossidrilato, sul quale agisca ulteriormente l'acido cloridrico, sostituendo l'ossidrile col cloro:

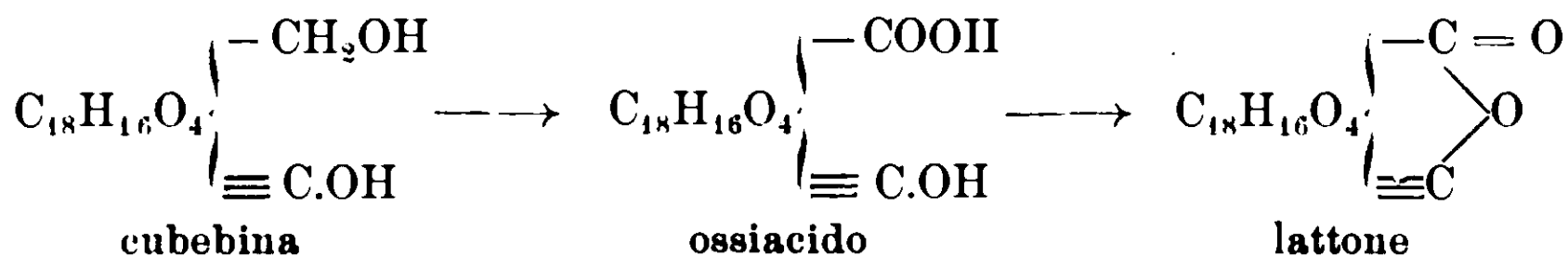
$$\begin{array}{l} -C=O \\ \quad > O \\ -C- \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} -COOCH_3 \\ -C(OH)- \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} -COOCH_3 \\ -C(Cl)- \end{array}$$

A riprova della costituzione di questa porzione della molecola, sta il fatto che, se si tenta di saponificare l'ester con gli idrati alcalini, invece dell'acido clorurato corrispondente, si ottiene il lattone di partenza:

$$\begin{array}{l} -COOCH_3 \\ -C(Cl)- \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} -C=O \\ \quad > O \\ -C- \end{array}$$

avendo così una nuova dimostrazione della sua funzionalità lattonica.

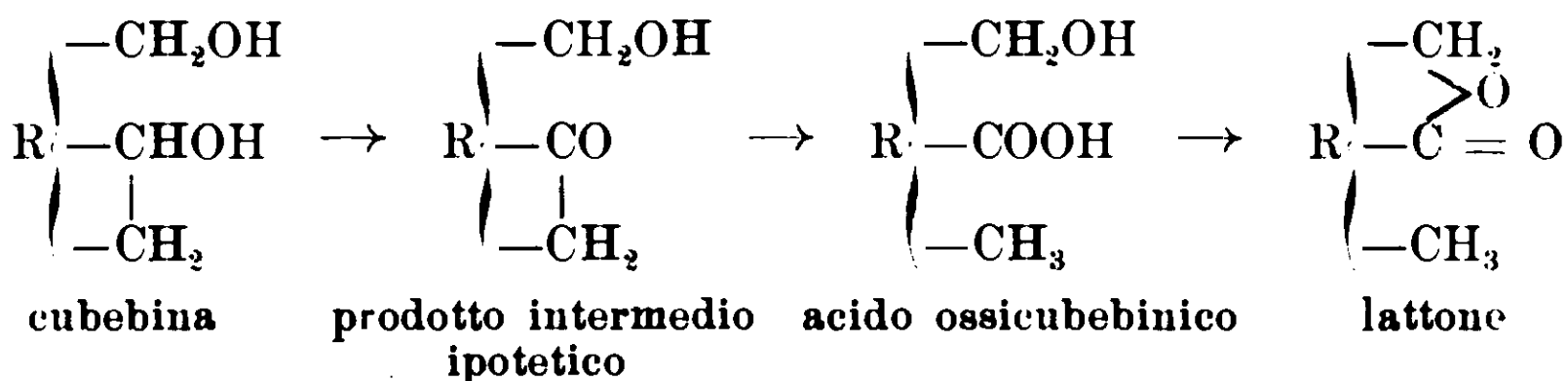
Vediamo ora come la cubebina $C_{20}H_{20}O_6$ abbia potuto, per azione degli ipobromiti alcalini, trasformarsi in un lattone della formola $C_{20}H_{18}O_6$.

Dei due ossidrili della cubebina uno è primario, l'altro è o secondario o terziario (nota II). L'ossidazione non attacca il primo. Infatti, con esperienze di confronto, ho visto che il cubebinol, che ha il solo gruppo alcoolico primario, sottoposto all'azione degli ipobromiti alcalini nelle stesse condizioni della cubebina, rimane inalterato, come l'etere cubebinico e l'etere isocubebinico. Inoltre l'ossidazione del gruppo alcoolico primario, attraverso un ossiacido $C_{20}H_{18}O_7$, a un lattone $C_{20}H_{16}O_6$:

$$C_{18}H_{16}O_4\begin{cases}-CH_2OH\\ \equiv C.OH\end{cases} \longrightarrow C_{18}H_{16}O_4\begin{cases}-COOH\\ \equiv C.OH\end{cases} \longrightarrow C_{18}H_{16}O_4\begin{cases}-C=O\\ \quad\;\; >O\\ \equiv C\end{cases}$$

cubebina — ossiacido — lattone

È necessario perciò ammettere che, oltre l'ossidazione del gruppo alcoolico non primario, si sia avuta l'apertura dell'anello polimetilenico, come sarebbe rappresentato, ad es., dalle seguenti formole:

$$R\begin{cases}-CH_2OH\\ -CHOH\\ \quad\,| \\ -CH_2\end{cases} \rightarrow R\begin{cases}-CH_2OH\\ -CO\\ \quad\,| \\ -CH_2\end{cases} \rightarrow R\begin{cases}-CH_2OH\\ -COOH\\ -CH_3\end{cases} \rightarrow R\begin{cases}-CH_2\\ \quad\;\; >O\\ -C=O\\ -CH_3\end{cases}$$

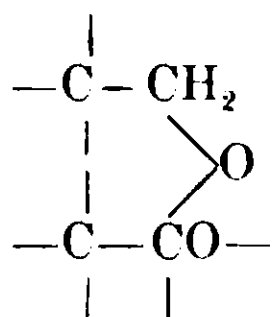
cubebina — prodotto intermedio ipotetico — acido ossicubebinico — lattone

Esempi analoghi sono già noti. Ricorderò la trasformazione della canfora in acido canfolico per azione degli alcoolati alcalini, e quello per il quale, con l'azione appunto degli ipobromiti alcalini, fu aperto il nucleo ossidrilato della colesterina ([1]), con formazione, in quel caso, di un acido bicarbossilico.

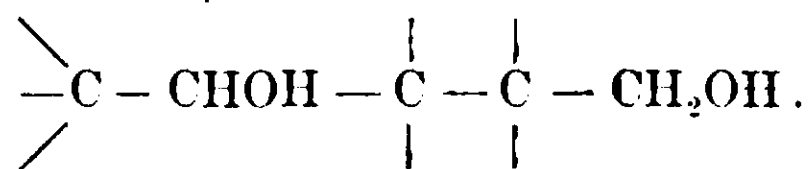
In base all'ipotesi ora annunciata, si trarrebbe la conclusione che il secondo gruppo alcoolico della cubebina deve essere secondario e deve far parte dell'anello polimetilenico.

([1]) **Windhaus, Arch. d. Pharm. 1908, *246*, 143; Ber. Deut. chem. Geseli, *36*, 3177; *39*, 2013, *42*, 3771. Vedi anche Bull. Soc. chim. France, 1912. *11*, 747.**

Per quanto riguarda la distanza fra i due atomi di carbonio del gruppo lattonico e quindi fra il carbossile e l'ossidrile dell'acido ossicubebinico, si può ammettere che, con molta probabilità, essi siano alla distanza 1-4, data la instabilità dell'acido e la sua facile lattonizzazione, che si accordano con la stabilità e la resistenza all'idrolisi del lattone, il quale per salificarsi deve essere scaldato a lungo con gli alcali bollenti. Ora è noto che, mentre i δ-ossiacidi sono stabili e si lattonizzano difficilmente, i γ-ossiacidi sono instabili e si lattonizzano facilmente; e il contrario avviene per la stabilità e la facilità all'idrolisi dei rispettivi lattoni (¹).

Si avrebbe quindi nel lattone l'aggruppamento:

```
   |
 —C—CH₂
   |   \
   |    >O
   |   /
 —C—CO—
   |   |
```

ciò che porterebbe ad ammettere che anche nella cubebina i due ossidrili si trovino in posizione = 1–4, per cui in essa si avrebbe la catena:

```
 \            |    |
 —C — CHOH — C — C — CH₂OH .
 /            |    |
```

Questa conclusione si accorda con la resistenza all'apertura del nucleo eterociclico ossigenato contenuto nell'etere cubebinico e nell'etere isocubebinico (vedi note II e IV).

Ma per quanto i dati ora riportati abbiano un non trascurabile significato, credo conveniente di fare delle riserve sulle considerazioni esposte, trattandosi qui di molecole complesse, ove possono intervenire influenze steriche e spostamenti di legame, per ora non precisabili; sarà bene perciò attendere conferme da ulteriori ricerche.

I tentativi di ossidazione del lattone e dei suoi derivati finora eseguiti non hanno dato ancora risultati atti a fornire maggiore luce sulla porzione di molecola a costituzione ignota. Solo l'acido nitrico diluito diede un nuovo composto p. f. 183°–184°, che si presenta come

(¹) Meyer-Jacobson-Lehrbuch organ. chem. 1910, I vol. II parte, 580, 583, 589, 590. Aschan, Chemie der alicyklischen verbindungen, Braunschweig, 1905, pag. 499, Purdie e Arup, Journ. chem. Soc. 1910, 97. 1539.

un dinitroderivato del lattone e che descriverò in una prossima memoria.

L'azione del bromo sul lattone in soluzione alcoolica mi condusse a un bibromoderivato p. f. 137°, che conserva ancora le proprietà lattoniche. Anche questo verrà descritto in seguito, insieme con altri bromoderivati che ho ottenuto in condizioni differenti.

Proseguo le ricerche sul lattone e i suoi derivati.

PARTE SPERIMENTALE

Preparazione del lattone dell'acido ossicubebinico. Cubebinolide.

Se si sospende la cubebina in una soluzione di ipobromito, preparato al momento aggiungendo il bromo alla soluzione raffreddata di un idrato alcalino, e si abbandona tutto alla temperatura dell'ambiente, si ha la trasformazione graduale della cubebina nel sale alcalino dell'ossiacido di cui abbiamo parlato precedentemente. Se, dopo un tempo conveniente, si tratta la miscela con acqua, questa scioglie il sale e lascia indiscolta quella parte di cubebina, che non si è ancora trasformata.

All'ipobromito potassico, per quanto dia un'ossidazione più rapida, è da preferirsi quello sodico, perchè il sale sodico che si ottiene dalla reazione è molto meno solubile in acqua di quello potassico, e ciò permette di separare più facilmente tracce di prodotti secondari bromurati, che altrimenti inquinano il prodotto di ossidazione, ne impediscono la purificazione e conducono a sostanze pastose che non si riesce a cristallizzare.

Dopo molti tentativi per rintracciare le condizioni più vantaggiose, l'ossidazione venne condotta nel modo seguente. Si prepara una soluzione di ipobromito sodico fortemente alcalina, mescolando a 0° gr. 6,25 di bromo con cmc. 100 di NaOH al 25 %. A questa soluzione, tenuta a 0°, si aggiungono gr. 10 di cubebina finamente triturata, si agita di quando in quando, tenendo in luogo scuro e caldo (22°-30°). La miscela passa lentamente dal giallo al bianco e la cubebina gradatamente scompare, originando un sale bianco cristallino sospeso nel liquido. Si può seguire l'ossidazione trattando dei saggi con acqua calda, che scioglie il sale e non la cubebina. Dopo

5, o 6 giorni, l'ossidazione è quasi completa. Anzichè diluire per sciogliere il sale, è preferibile di separare la massa cristallina alla pompa e di lavarla con poca acqua.

Dalle acque madri dell'ossidazione, e dalle acque di lavaggio si hanno, per acidificazione, piccole quantità di precipitato colorato, molto inquinato di prodotti bromurati.

Sul filtro si ha, insieme a piccole porzioni di cubebina rimasta inalterata, la massima parte del sale sodico formatosi nell'ossidazione. Le due sostanze si separano trattandole con molta acqua a caldo, per sciogliere il sale, il quale presenta rendimento quasi teorico 93-96 $^0/_0$ sulla cubebina trasformata. Esso è costituito da una sostanza unica, come provò una ricerca all'uopo istituita, cristallizzandone frazionatamente dall'alcool una certa quantità: tutte le frazioni si mostrarono identiche fra loro.

Dalla soluzione acquosa del sale sodico si ha, con acido solforico diluito, un precipitato in fiocchi bianchi e leggeri, i quali, dopo poco tempo, si condensano in nna pasta pesante, bianca, contenente piccolissime quantità di bromo organico. Estraendo con etere, e riprendendo il residuo dell'estratto etereo con idrato sodico a caldo fino a completa soluzione, acidificando con acido solforico questa soluzione e rinnovando questo trattamento fino a che il prodotto non presenta più la reazione del bromo organico, si arriva ad ottenere una sostanza che cristallizza difficilmente per evaporazione della soluzione eterea, più facilmente dalle soluzioni alcooliche sature a 30-40°, o dalle soluzioni ottenute con altri solventi (alcool metilico, propilico, butilico, amilico, benzilico, toluene), purchè siano sature sempre a 30-40°. Le soluzioni sature a temperatura superiore depositano col raffreddamento una sostanza pastosa, mentre le acque madri danno successivamente, per lenta evaporazione, dei bei cristalli tubulari riuniti a ciuffi molto eleganti. Le migliori cristallizzazioni si hanno dai solventi a punto di ebollizione più elevato. Il corpo così ottenuto presenta, dopo ripetute cristallizzazioni, il punto di fusione costante 63-64°.

All'analisi fornì i seguenti risultati.

I. Sostanza gr. 0,2810: CO_2 gr. 0,6928, H_2O gr. 0,1368.

II. » » 0,2123: CO_2 gr. 0,5240, H_2O gr. 0,1016.

Calcolato per $CO_{20}H_{18}O_6$:		C $^0/_0$ 67,73,	H $^0/_0$ 5,13
Trovato	I	67,24	5,46
»	II	67,31	5,52

Il peso molecolare fu determinato crioscopicamente sia in soluzione benzenica, come in soluzione acetica.

Solvente		Lattone	C	A	M
CH_3CO_2H gr.	5,6509	0,0443	0,748	0°,106	287,65
»		0,0836	1,479	0,180	321,36
	4,9984	0,0858	0,700	0,090	303,33
		0,0983	1,966	0,262	292,80
C_6H_6 gr.	10,5166	0,0858	0,816	0,140	291,35
		0,1359	1,292	0,220	293,63
		0,2440	2,320	0,370	306,86

Per $C_{20}H_{18}O_6$ si calcola M = 354,18.

Per la titolazione, si aggiunse alla soluzione satura alcoolica del corpo un lieve eccesso di soluzione normale di KOH, scaldando sino a scomparsa del precipitato formatosi; indi, in presenza di una goccia di soluzione alcoolica di fenolftaleina, si titola l'eccesso di KOH, per mezzo di soluzione normale di HCl.

I. Gr. 0,1911 di cubebinolide richiesero cm. 5,60 di KOH. Calcolato per $C_{20}H_{20}O_7$, come acido monocarbossilico cmc. 5,40.

II. Gr. 0,1659 richiesero cmc. 4,90. Calcolato cmc. 4,66.

La cubebinolide è insolubile in acqua sia a freddo che a caldo, solubile oltrechè nei solventi organici, già indicati, in acetone, in acido acetico, in cloroformio, in benzolo a caldo; insolubile in etere di petrolio, in ligroina.

È otticamente attiva: una soluzione cloroformica contenente gr. 4,141 in 100 cmc. diede, col tubo di 20 cm., a 16°, $\alpha = + 2,79$, per cui si calcola $[\alpha]_D = - 33,69$.

Ho già accennato, dimostrando la funzionalità lattonica del nuovo composto, al comportamento verso gli idrati, i carbonati alcalini, i composti organo-magnesiaci, l'acido nitrico, il bromo in soluzione alcoolica. Aggiungerò che non decolora l'acqua di bromo, non riduce il nitrato di argento ammoniacale, nè il liquore di Fehling; rimane inalterato per ebollizione con anidride acetica e per azione dell'HBr in soluzione acetica. Come tutti i derivati della cubebina finora noti, la cubebinolide, in soluzione alcoolica dà, con acido solforico concentrato e soluzione di acido gallico, la reazione cromatica e il com-

portamento spettroscopico caratteristico dei corpi contenenti il gruppo diossimetilenico (reazione di Labat) [1].

Tentativi fatti allo scopo di isolare l'acido ossicubebinico riuscirono infruttuosi. Quando si tratta con gli acidi la soluzione acquosa del sale ottenuto per azione di un idrato alcalino a caldo sul lattone, precipita una sostanza, che, se viene prontamente raccolta e lavata, è solo in piccola parte solubile nei carbonati alcalini, mentre la maggior parte vi è insolubile. Se invece viene lasciata un po' a sè, essa, pur rimanendo sempre solubile negli idrati a caldo, è poco e lentamente solubile nei carbonati, con formazione di nubecole, dovute al sale che si va formando. Così ancora, se la piccola porzione della sostanza, che è stata sciolta dai carbonati alcalini si precipita da questa soluzione con gli acidi, si ottiene un precipitato, che, separato e lavato, non è più completamente solubile nei carbonati alcalini, ma solo in piccola parte e così di seguito. Tale comportamento fa ammettere che nel precipitato, appena si forma, esista l'ossiacido, ma questo vada rapidamente lattonizzandosi. Migliore risultato si ha neutralizzando, a 0°, la soluzione di un sale alcalino puro, ottenuto come vedremo subito, con la quantità calcolata di HCl diluito e freddo. Il prodotto che precipita è allora completamente solubile nei carbonati alcalini ed è quindi l'ossiacido cercato, ma se si abbandona a sè, o se si tenta di purificarlo, anche per semplice evaporazione della soluzione eterea, si lattonizza.

Il lattone in parola non viene sciolto affatto dall'acqua, anche a caldo. Dopo dieci ore di riscaldamento a ricadere di un grammo di prodotto in 100 cmc. di acqua, questa era neutra e il lattone era rimasto inalterato per peso e per punto di fusione. Del pari inalterato rimase per lunga ebollizione con acido solforico al 10 %. Per ebollizione di 40 ore con idrato sodico al 5 % si ottenne una soluzione da cui per precipitazione si ripristinò la quantità primitiva di composto inalterato. Queste esperienze dimostrano la resistenza del lattone all'idrolisi.

Tentativi di riduzione eseguiti con amalgama di sodio, ovvero con sodio metallico sulla soluzione del lattone in alcool assoluto ridiedero il corpo inalterato nella sua totalità. Così ancora constatai che

(1) Bull. Soc. chim. de France, 1905, 5. 230. 745. - Mameli, Bollettino Società medico-chirurgica di Pavia, 1910, 24, 646.

non reagisce con il cloridrato di idrossilamina e con l'idrato di idrazina. Con cloruro di benzoile si ottenne un prodotto pastoso, che non riuscii a cristallizzare.

Sali dell'acido ossicubebinico.

Abbiamo visto come il prodotto diretto dell'ossidazione della cubebina con gli ipobromiti alcalini sia un sale dell'acido ossicubebinico e abbiamo già detto come si procede per isolare il sale sodico. Meno facilmente, nel caso che si compia l'ossidazione con ipobromito di potassio si riesce a isolare il sale potassico, data la sua solubilità e igroscopicità.

Dal sale sodico, per doppio scambio, si possono avere tutti gli altri sali. Quello di argento, al momento della precipitazione, è bianco fioccoso, ma lentamente, sopratutto alla luce, annerisce.

I sali di stronzio, di magnesio, di zinco, di cadmio sono tutti bianchi e cristallini, il ferro dà un sale giallo come quello di mercurio. L'uranio dà un sale giallo chiaro, il rame verde azzurro, il cobalto roseo, il nichel verde chiarissimo, il piombo bianco fioccoso, il manganese bianco roseo cristallino. Non riuscii a ottenere il sale di ammonio nè sciogliendo il lattone in ammoniaca, nè usando la soluzione eterea del primo e l'alcoolica della seconda.

Descriverò alcuni dei sali isolati.

Sale sodico — La purificazione di questo sale partendo direttamente dal prodotto di ossidazione della cubebina è lunga, perchè trattiene sempre un piccolo eccesso di alcali. É preferibile partire dal lattone cristallizzato e alla soluzione alcoolica di questo aggiungere la quantità calcolata di NaOH normale (1 molecola per ogni molecola di lattone) a caldo. Per raffreddamento e occorrendo per concentrazione, il sale sodico si separa cristàllizzato; raccolto per filtrazione alla pompa e lavato fu fatto ripetutamente cristallizzare dall'alcool acquoso. Da questo solvente il sale si separa in piccole masse tondeggianti di cristalli fini, aciculari, candidi.

Il sale seccato semplicemente all'aria fonde prima nella sua acqua di cristallizzazione a 70°, in un liquido che, continuando il riscaldamento, sviluppa delle bolle, si gonfia e ridiventa solido, per fondere di nuovo intorno a a 250°.

Il sale puro, tenuto in essicatore nel vuoto fino a peso costante fonde a 205°-207°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

Gr. 0,1433 di sale portato a peso costante a 120°, diedero gr. 0,0238 di Na_2SO_4.

Calcolato per $C_{20}H_{19}O_7Na$: Na % 5,85; trovato 5,39.

Il sale sodico fu studiato dal punto di vista farmacologico dai dott. Zanda dell'Università di Genova, che qui vivamente ringrazio. Le sue esperienze hanno dimostrato che questo sale, iniettato in grossi topi, alla dose di oltre 30 cgr. per chilo in peso dell'animale, non produce alcuna azione speciale.

Sale di calcio. — L'ottenni per doppio scambio da una soluzione di sale sodico e di cloruro di calcio: è bianco e si raccoglie dopo due ore dalla precipitazione, allo stato cristallino. Si purifica cristallizzandolo varie volte dall'alcool acquoso. Non fonde, ma a temperatura elevata si decompone. Se ne fa l' analisi, dopo averlo tenuto in essicatore a vuoto fino a peso costante.

Non contiene acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,2746 di sale diedero gr. 0,0410 di Ca SO_4.

Calcolato per $(C_{20}H_{19}O_7)_2$ Ca : Ca % 5,12; trovato Ca 5,05.

Sale di bario. — Si separò analogamente al precedente, trattando la soluzione del sale sodico con cloruro di bario, e si purificò come il sale di calcio.

Gr. 0,0748 di sale diedero gr. 0,0203 di Ba SO_4.

Calcolato per $(C_{20}H_{19}O_7)_2Ba$: Ba % 15,61 ; trovato Ba 15,97.

Azione del bromuro di magnesiofenile sul lattone. Difenilderivato.

Si prepara il composto organo-magnesiaco da gr. 19,3 (3 mol.) di bromobenzina e gr. 3 (3 at.) di magnesio, in presenza di etere anidro. A freddo si aggiunge, a goccia a goccia, gr. 14,5 di lattone (1 mol.), in soluto di etere anidro. Ogni goccia che cade produce nel composto organo magnesiaco una nubecola bianca, che sul principio si ridiscioglie agitando. Allorchè la reazione è finita si ha, sul fondo del pallone, una piccola quantità di sostanza fioccosa bianca. Si fa ricadere per un'ora a b. m., e, dopo raffreddamento, si scompone con acqua e ghiaccio, acidificando debolmente con acido solforico diluito. Si separa lo strato acquoso dall'etereo, e da questo si scaccia la maggior parte di etere. Il residuo lasciato eva-

porare in capsula, abbandona circa 20 gr. di sostanza gialla-oleosa, dalla quale, dopo aver separato cautamente per distillazione frazionata, a pressione ridotta, delle traccie di bromobenzolo inalterato e di difenile originatosi nella reazione (che passa fra 115-120° a 4-5 cm. di Hg.), rimane un corpo, che si presenta come massa giallo-oscura, fluorescente.

Se ne fa una prima purificazione, sciogliendolo a freddo in acido acetico e gettando la soluzione in molta acqua. Si raccoglie in fiocchi bianco giallognoli, che si filtrano alla pompa, lavando fino a scomparsa di reazione acida. Si cristallizza dall'alcool etilico, con piccole quantità di carbone animale. Fonde a 136°-37° e si presenta in fogliette cristalline bianche, leggere, lucenti.

L'analisi del prodotto ripetutamente cristallizzato e seccato nel vuoto fornì numeri (combustione I e II), che presentano un difetto di carbonio e un eccesso di idrogeno sulla formula $C_{32}H_{28}O_5$ calcolata per il difenilderivato, mentre si accordano con la formola $C_{32}H_{30}O_5$. Credendo che ciò fosse da attribuirsi a una traccia di alcool, rimasta nei cristalli, si ripetè l'analisi (combustione III) sulla sostanza finamente polverizzata e riscaldata per 3 ore a 115°, ma con gli stessi risultati.

Nonostante i risultati delle combustioni, ammetto per ora, con riserva, la formola $C_{32}H_{28}O_5$, lasciando che ulteriori ricerche chiariscano se veramente, nella reaziene descritta con il composto organomagnesiaco, sia avvenuta anche una riduzione, come vorrebbe la formola $C_{32}H_{30}O_5$.

I	Sostanza gr.	0,2532	: CO_2 gr.	0,7183 ;	H_2O gr.	0,1458
Ii	» »	0,2096	: CO_2 »	0,5971 ;	H_2O »	0,1205
III	» »	0,2412	: CO_2 »	0.6861 ;	H_2O »	0,1358

Calcolato per $C_{32}H_{30}O_5$;	C%	77,69,	H%	6,12
» » $C_{32}H_{28}O_5$;	C	78,04,	H	5,74
Trovato I	C	77,37,	II	6,45
» II	C	77,79,	II	6,44
» III	C	77,58,	H	6,31

Il prodotto così ottenuto è otticamente attivo: una soluzione cloroformica, contenente gr. 5,971 in 100 cmc., diede $\alpha = -21,35$, in tubo da 20 cm. e a 16°, per cui si colcola $[\alpha]_D = -178,78$. Esso si scioglie facilmente, oltrechè nei solventi accennati, anche in alcool

metilico, benzolo, cloroformio, acetone, etere acetico e ligroina, specialmente a caldo. É insolubile in etere di petrolio, anche a caldo. È poi insolubile negli idrati e nei carbonati alcalini, sia a caldo che a freddo.

Abbiamo già visto che esso è da ritenersi come un etere interno. Infatti l'ossigeno residuale dei due contenuti nel gruppo lattonico della cubebinolide, da cui proviene, non presenta le reazioni nè dell'ossigeno ossidrilico, nè di quello carbonilico. Rimane inalterato per riscaldamento con anidride acetica, nè si combina colla semicarbazide.

Come l'etere isocubebinico e a differenza dell'etere cubebinico, resiste alla riduzione eseguita con sodio sulla soluzione, sia nell'alcool etilico, come nell'alcool amilico bollente. Resiste anche all'azione dell'HCl diluito (15 %) sia a ricadere, come per riscaldamento a 140° in tubo chiuso, per tre ore.

Dà molto netta la reazione di Labat. La sua soluzione cloroformica non decolora la soluzione cloroformica di bromo. Non riduce il liquore di Fehling, nè il nitrato di argento ammoniacale. Con acido solforico, si colora leggermente in rosso grigio, senza dare la solita reazione dei derivati cubebinici.

Gli ioduri di magnesio-metile e di magnesio-etile, dei quali pure provai l'azione sul lattone, non reagiscono così facilmente, nè conducono a composti ben cristallizzati, come lo ioduro di magnesio-fenile.

Esterificazione della cubebinolide.

Allo scopo, come già dissi, di confermare il carattere lattonico del prodotto di ossidazione della cubebina, cercai di ottenerne un'ester.

I primi tentativi eseguiti facendo reagire ioduri alchilici sul sale sodico in soluto di etere anidro, lasciarono le sostanze inalterate.

Ricorsi allora all'azione dell'HCl secco sulla soluzione metilica del lattone, ciò che mi condusse alla preparazione, con rendimento quasi quantitativo, dell'ester clorurato, a cui ho già accennato. Sottoposi gr. 2 di lattone cristallizzato, sciolti in alcool metilico anidro raffreddando esternamente con ghiaccio, fino a completa saturazione, a una forte corrente di acido cloridrico secco. Col riposo, al fresco, in flacone chiuso ermeticamente, si separa la massima parte del prodotto di reazione, sotto forma cristallina. Con poche purificazioni dall'alcool bollente, l'ester si presenta in sottili lamelle, trasparenti,

p. f. 95°. Dalle acque madri, gettate in acqua ghiacciata, si separa un prodotto oleoso, in goccioline, che estrassi con etere. Il residuo dell'estratto, dall'aspetto oleoso semisolido, può fornire per ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente, nuove porzioni del corpo p. f. 95°.

All'analisi si ebbero i seguenti dati:

I Sostanza gr. 0,2333 : CO_2 gr. 0,5303, H_2O gr. 0,1145.
II » » 0,2304 : CO_2 » 0,5247, H_2O » 0,1161,
III » » 0,2672 : AgCl » 0,0957,
IV » » 0,2230 : AgCl » 0,0772.

Calcolato per $C_{21}H_{21}O_6Cl$: C % 62,27 ; H 5,24 ; Cl 8,76.

Trovato				
I	C	61,99 ;	H 5,50.	—
II	C	62,11 ;	H 5,65.	—
III	—	—		Cl 8,92.
IV	—	—		Cl 8,56.

La determinazione del peso molecolare si fece col metodo crioscopico in soluzione benzenica.

Solvente	Ester	C	A	M.
gr. 4,0191	0,0173	0,430	0,054	398,15
	0,0410	1,020	0,136	375,00
	0,0798	1,986	0,256	387,89

Per $C_{21}H_{21}O_6Cl$ si calcola M = 404,66

L'ester è molto solubile negli alcoli metilico ed etilico a caldo, in etere, benzolo, acetone, cloroformio, acido acetico, toluene anche a freddo; poco solubile in ligroina e insolubile in etere di petrolio anche a caldo.

È otticamente attivo. Una soluzione cloroformica, contenente gr. 4,789 in 100 cmc., diede, in tubo da 20 cm., a 16°, una deviazione $\alpha = + 1,33$, per cui si calcola $\alpha]_D = + 13,89$.

La dimetilanilina e la piridina all'ebollizione non asportano all'ester l'alogeno sotto forma ionica, mentre ciò fanno l'anilina, la chinolina e la miscela di acetato sodico e acido acetico. In nessun caso però si ottengono sostanze che svelino la presenza di doppi legami col bromo o col $KMnO_4$

Saponificazione dell'ester. — Questa saponificazione fu eseguita con soluzione di potassa acquosa alcoolica. Dopo aver tenuto a ricadere a b. m. acidificai la soluzione raffreddata, ottenendo un preci-

pitato bianco polverulento, che divenne ben presto pastoso, con l'aspetto del lattone.

Lo sciolsi nuovamente in idrato sodico al 25 % a caldo: per raffreddamento cristallizzò una sostanza bianca, dall'aspetto del sale sodico dell'acido ossicubebinico; infatti mediante una successiva cristallizzazione dell'acqua e alcool ebbi il sale puro p. f. 205°, che con i mezzi già descritti mi fornì il lattone cristallizzato.

Le acque madri della saponificazione sono ricche di cloro ionico Ciò dimostra che è avvenuta la doppia saponificazione per la quale attraverso l'ossiacido instabile, si ritorna dall'ester clorurato al lattone di partenza.

Ringrazio il Dott. Luigi De Micheli, che mi ha validamente aiutato nell'esecuzione delle ricerche descritte.

Pavia — Istituto di Chimica generale dell'Università, ottobre 1912.

Sul polimorfismo.

Nota II di EFISIO MAMELI ed ANNA MANNESSIER

(Giunta il 12 ottobre 1912).

Sulla costante crioscopica delle forme α e β dell'acido monocloroacetico.

Nella nota I [1], dopo di aver richiamato l'attenzione sul polimorfismo dell'acido monocloroacetico, che presenta 4 forme differenti [2] e cioè:

forma	α stabile	p. f.	61°,18	prismi aghiformi
»	β instabile	»	56,01	tavole rombiche
»	γ »	»	50,05	» »
»	δ »	»	43,75	lamine

si determinò la costante crioscopica della forma stabile α e il suo comportamento crioscopico verso l'acqua, l'ossicloruro di fosforo e alcune

(¹) Mameli, Gazz. chim. ital. 1909, *39*, II, 579.

(²) Gal, Ann. Chim. Phys. 1862, *66*, 189; Louginine, Ann. Chim. Phys. 1879, *17*, 251; Tollens, Ber. Deut. Chem, Gesell. 1884, *17*, 665; Tanatar, J. Russ chem, Soc., 1892, *24*, 694; Pickering. Journ. Chem. Soc., 1895, *67*, 664; Perkin, Journ. Chem. Soc., 1896, *69*, 1236: Schenck, Zeit. pyhsik. Chem. 1900, *33*, 451; Miers e Isaac, Chem. Zentralbatt. 1909, II, 117.

basi organiche e si mostrò che non forma soluzioni solide con l'acido acetico.

Lo studio rimase allora limitato a quella forma, date le note difficoltà [1] di poter ottenere e maneggiare le forme instabili, senza che si trasformassero nella stabile.

Tuttavia, in seguito, ci parve degno d'interesse l'insistere per poter vincere tale difficoltà e determinare così la costante crioscopica anche di qualche forma instabile dell'acido monocloroacetico. E siamo riusciti allo scopo con la forma instabile β.

Questo studio abbiamo voluto fare perchè crediamo che, per un più esatto apprezzamento del fenomeno del poliformismo, ancora oscuro, occorra una conoscenza quanto più si può estesa delle costanti fisiche delle singole forme di una sostanza polimorfa e degli eventuali mutamenti chimici a cui danno origine nel trasformarsi.

Consideriamo, ad es., fra i dati fisici cui abbiamo accennato, le costanti crioscopiche di due forme di una sostanza monotropo-dimorfa, in relazione alla formola di van't Hoff.

Di queste due, la metastabile avrà un punto di fusione più basso di quello della stabile [2]; del pari la metastabile, la quale si trasforma nella stabile con sviluppo di calore, presenterà un calore latente di fusione minore di quello della stabile [3].

In base quindi alla formola di van't Hoff

$$K = 0{,}02 \frac{T^2}{W}$$

le due forme dovrebbero presentare differente costante crioscopica. Se i punti di fusione delle due forme sono molto vicini fra di loro, come avviene in generale nelle forme di una sostanza polimorfa, il valore di K subirà maggiormente le influenze delle variazioni di W, che non quelle di T, dato il piccolo valore di W rispetto a quello rilevante di T.

La forma metastabile quindi dovrebbe presentare, nella maggior parte dei casi, una costante maggiore di quella dell'altra [4], senza

[1] Tanatar, l. c.; Hulett, Zeit. phys. Chem. 1899, *28*, 668.
[2] Van't Hoff, Leçons de Chimie physique, 1899, II, 134.
[3] Schenck, l. c.; Roozeboom. Heterogene Gleichgewichte. 1901, I, 162.
[4] Schenck, l. c.; Roozeboom, l. c., II, 447 (1904). - Vedi anche come alla stessa conclusione, per altro ragionamento, siano pervenuti Bruni e Callegari (Gazz. chim. ital., 1904, *34*, II, 202).

escludere che in casi eccezionali (elevata differenza tra i punti di fusione con piccola differenza fra i calori di fusione) non possa avvenire il contrario.

In letteratura, per quanto riguarda le sostanze organiche monotrope, si riscontrano tre soli casi presi in esame, dal punto di vista ora illustrato.

Il primo è quello della m. nitro. p. acetotoluide, studiata da Schenck [1] nelle due forme α p. f. 93°,32, β p.f, 91°,58, Egli, con intendimento differente dal nostro, proponendosi cioè di determinare con metodo indiretto il punto di trasformazione dei corpi monotropi-dimorfi, dalla media di 3 concentrazioni di ossalato dimetilico, ricavò per la forma stabile K = 87,03 e per la labile K = 99,05. Per quanto l'uso di una sola sostanza non si possa ritenere sufficiente per trarne conclusioni fondate e i valori di K ottenuti non si possano confermare con quelli dedotti dalla formola di van't Hoff, perchè non si conosce il calore di fusione delle due forme della m. nitro, p. acetotoluide, tuttavia il risultato si accorda con le deduzioni teoriche precedenti.

Il secondo caso studiato è quello dell' acido monocloroacetico nelle due forme α e β di cui si occupò contemporaneamente il medesimo autore. Egli vi disciolse naftalina (3 concentrazioni), ed avendo ottenuto per α valori (48,17, 48,77, 43,85) poco differenti da quelli di β (48,68, 49, 40), giudicò strano questo risultato, insieme ad altri che non riporta, ottenuti col benzofenone e col difenile.

Il terzo caso è quello della o. nitrobenzaldeide, che a Bruni [2] diede con la naftalina e il difenile, per la forma stabile K = 72, e per la labile K = 79, confermando così la previsione.

Da queste, solo dunque l'acido monocloroacetico pareva scostarsi. Ma un'eccezione così interessante [3] meritava una conferma o meno, basata su un più ampio corredo sperimentale.

Noi abbiamo ripreso questo studio, tanto più che per l'acido monocloroacetico si aveva il vantaggio di conoscere i calori speci-

(1) L. c.
(2) Loc. cit. 204.
(3) Roozeboom. l. c., II. pag. 448.

fici delle due forme α e β (1), da noi prese in esame. Ora, se sostituiamo questi valori e i rispettivi punti di fusione nella formola di van't Hoff, risultano le seguenti costanti per la forma α (Kα) e per la forma β (Kβ):

$$K\alpha = \frac{0,02\ (273+61,18)^2}{41,217} = 54,19$$

$$K\beta = \frac{0,02\ (273+56,01)^2}{35,237} = 61,44$$

Dei valori delle due costanti ricavate da Schenck nessuno si avvicina ai valori così dedotti, mentre al contrario la costante Kα =52, ricavata da uno di noi nella nota I, si accorda col valore teorico. Con più ragione era da dubitare dell'attendibilità dei valori ricavati da Schenck per Kβ anche perchè essi erano in contradizione con il comportamento teorico sopra esposto circa la costante crioscopica della forma instabile.

Le nostre esperienze ci hanno dimostrato che le due costanti Kα e Kβ sono presso a poco uguali, corrispondenti tutte due cioè al valore che la formola di van't Hoff indica per la forma α.

Difatti ecco le medie dei risultati ottenuti con le due forme come solventi, sciogliendovi sostanze identiche, a concentrazioni che variano dal 0,5 al 3 %.

(1) Essi furono determinati da Pickering (l. c.) e vengono qui riportati (W) insieme con i punti di fusione (t) relativi:

	t	W
α	61°,18	41,217
β	56°,01	35.237

Pickering indica anche il calore latente di fusione (W') alle temperature iniziali (t') della sua determinazione e cioè:

	t'	W'
α	57,°14	40,961
β	55, 88	35,229

ma le piccole differenze fra W e W' non hanno influenza sensibile nel valore teorico di K.

		K_α	K_β
1.	Naftalina	53.04	52,54
2.	Cicloesanone	53,57	52,72
3.	Acido o. nitrobenzoico	51,86	51,71
4.	Acido butirrico	53,07	52,68
5.	Acido propionico	49,73	48,82
6.	p. Xilolo	50,18	50,22
7.	m. Cresolo	55,37	52,83
8.	Safrolo	52,72	52,41
9.	Acido acetico	52,16	51,07
		——	——
	Media	52,41	51,67

Come si vede i valori di K_β sono un po' minori di quelli corrispondenti di K_α (l'unica eccezione del p. xilolo scompare per ragioni che vedremo nella parte sperimentale); ma le differenze nelle singole medie, come nelle due medie generali, rientrano nei limiti delle cause di errore, per cui praticamente si può ritenere

$$K_\alpha = K_\beta = 52.$$

Con i risultati sperimentali de noi ottenuti viene contradetta la previsione fatta precedentemente, per la quale la costante più elevata spetta alla forma metastabile. Questa discrepanza deve attribuirsi ad errore sperimentale nella determinazione del calore latente di fusione della forma β, ovvero a causa diversa in dipendenza del fenomeno stesso del polimorfismo così variabile nei suoi atteggiamenti [1]?

Da questo esempio, che si può ritenere il primo esattamente accertato, se non si può trarre nessuna conclusione d'indole generale, che sarebbe prematura, si vede quanta importanza possa assumere l'estensione di queste ricerche alle altre forme dell'acido monocloroacetico, ciò che presenterà ancora maggiori difficoltà, ed a altre sostanze polimorfe.

Diremo, a questo proposito, che nei primi tentativi fatti per poter usare come solvente anche la forma γ osservammo che quantun-

[1] **Vedi sulla incertezza dei confini del polimorfismo: Roozeboom, l. c. II, 448; Fock, Ber. chem. Gesell., 1909, *42*, 4527; Ciusa e Padoa, Gazz. chim. ital. 1910, *40* II, 209; Stobbe, Ber. Deut. Chem. Ges. *44*, 2732; Bülmann, Ber., *44*, 827.**

que essa si ottenga con relativa facilità, è necessario per mantenerla inalterata di ottemperare a condizioni speciali, perchè spontaneamente o per azioni meccaniche lievissime, come vedremo subito, si trasforma nella forma β.

Per quanto riguarda la forma δ, essa è ancor poco nota e noi non ne abbiamo fatto oggetto finora di ricerche speciali.

PARTE SPERIMENTALE.

Modo di ottenere e riconoscere le forme α, β e γ dell'acido monocloroacetico.

Nel corso delle nostre ricerchè, abbiamo avuto occasione di confermare o meno osservazioni precedenti sui mezzi per ottenere le diverse forme dell'acido monocloroacetico e per passare da una forma all'altra. Crediamo utile riunire qui tali osservazioni, a schiarimento dei metodi sperimentali seguiti.

La forma α si ottiene, con un forte o un rapido raffreddamento. Noi abbiamo osservato che non si ottiene passando l'acido fuso nè da un bagno di 80° a uno di 20°, nè dallo stesso bagno di 80° a una miscela di ghiaccio e sale (— 12°). L'abbiamo invece avuta per improvvisa immersione dell'acido fuso in una miscela di etere e neve carbonica che dava — 20°. Più facilmente e sempre si ha la forma α, per sublimazione (Pickering), contrariamente a quanto avviene per altre sostanze polimorfe (¹). Così se si fa raffreddare anche lentamente l'acido fuso in un tubo nel quale la parte superiore è fredda, su questa si ha la formazione di belli aghi sericei α, formatisi per sublimazione e che propagandosi lungo la parete determinano la cristallizzazione di tutta la massa in α. Di ciò, come vedremo, si può trarre vantaggio nelle determinazioni crioscopiche. La forma α si ottiene anche facilmente per cristallizzazione seguendo le norme già osservate da Tollens (²).

L'acido monocloroacetico del commercio è sempre α.

La forma instabile β si può ottenere di rado direttamente nel raffreddamento dell'acido fuso; non si ottiene mai dalla forma α; si ottiene invece sempre e molto facilmente per un'azione meccanica anche lieve esercitata sulla forma γ, come per esempio lo sfrega-

(¹) **Roozeboom, l. c., I, 164.**
(²) **L. c.**

mento dell'agitatore, la compressione per quanto leggera esercitata con una bacchetta di vetro e col termometro, un debole riscaldamento esterno, come quello che si produce stringendo il tubo con la mano. La trasformazione della forma γ in β è accompagnata da due fenomeni molto appariscenti, perchè si ha sviluppo sensibile di calore, mentre la massa cristallina diventa lentamente amorfa e l'occhio può seguire la trasformazione che si propaga in modo ben visibile e caratteristico.

La forma instabile γ si può ottenere nel raffreddamento dell'acido fuso nelle condizioni più svariate, purchè si evitino i cambiamenti di temperatura molto bruschi, come quelli che abbiamo indicato. per la forma α. Tuttavia abbiamo ottenuto cristallizzazioni della forma γ passando dei tubi contenenti l'acido soprafuso, col termometro e l'agitatore dalla temperatura di 50° a quella dell'ambiente. Con maggior sicurezza però si ha la forma γ per raffreddamento, senza agitazione, dell'acido fuso. La forma può conservarsi anche a lungo, più spesso essa si trasforma nella forma β, per intervento delle azioni meccaniche già indicate, o per azione del tempo.

Un previo riscaldamento a una temperatura più elevata di quella della fusione non ci parve, contrariamente a quanto vide Tollens (¹) e in accordo con Pickering, che favorisse la cristallizzazione di una forma piuttosto che dell'altra.

Abbiamo sempre potuto confermare che la forma a punto di fusione più basso si può trasformare in quelle a punto di fusione più elevato e non viceversa, in accordo con quanto si ammette generalmente per le sostanze polimorfe.

Così la forma α non si trasforma nelle altre, nè la β nella γ. La β e la γ si trasformano nella α per innesto di questa. La γ si trasforma nella β oltrechè, come abbiamo visto, per azione meccanica anche per innesto di questa.

Di due innesti contemporanei ha efficacia solo quello della forma a punto di fusione più alto.

Così se una massa di acido soprafusa a 54° si innesta con cristallini di β, si ha la cristallizzazione di questa forma; ma se, mentre la temperatura si innalza per arrivare al p. f. 56° della

(¹) L. c.

forma β, si fa un innesto di α, la temperatura prosegue a innalzarsi fino a 61° e si ha così la forma α.

Per quanto riguarda poi il modo di distinguere dall'aspetto esterno le tre forme di cui ci occupiamo, quantunque ciò non sempre sia facile, si può con la pratica spesso riuscirvi, basandosi sulla forma cristallina e sugli altri fatti ora accennati. La forma α è in masse cristalline, trasparenti, che rimangono inalterate per sfregamento di una bachettina. La β si presenta in masse opache, vetrose. La γ è anch'essa trasparente, ma si distingue dalla α, per la facile trasformazione in β, con che allora va diventando opaca nel modo descritto.

Pratica del metodo.

Si fece uso di un tubo crioscopico piuttosto piccolo, avente il braccio laterale molto vicino alla bocca, di un ordinario termometro differenziale e agitatore di platino.

Si usarono costantemente due doppi bagni ad acqua calda, in cui il vaso esterno era costituito da un becker della capacitè di un litro e mezzo e il tubo interno era situato più in basso del livello del beker, in modo che il tubo crioscopico, compreso il braccio laterale, rimanesse del tutto immerso nell'acqua calda, sino quasi ai due tappi, e ciò per evitare la sublimazione dei vapori dell'acido e quindi, come abbiamo visto, la formazione della forma α. Dei due bagni, uno serviva per la fusione e l'altro per il congelamento. Con la forma α il bagno di fusione era tenuto a 65° e quello di congelamento a 59°, con la forma β il bagno di fusione era a 60° e quello di congelamento a 54°. Il passaggio del tubo crioscopico dal primo nel secondo si faceva rapidamente. I bagni di congelamento erano protetti con un rivestimento di lana dalla dispersione di calore nell'ambiente.

Siccome l'acido monocloroacetico è molto igroscopico e quantità anche piccolissime di acqua ne abbassano considerevolmente il punto di congelamento (1), così è difficile ottenere due letture esattamente coincidenti del punto di congelamento, anche se eseguite a breve di-

(1) Vedi analogo comportamento nel cicloesanone (Com. rend., 1912 154, 1767.

stanza l'una dall'altra. Ad evitare tale inconveniente non è sufficente conservare l'acido distillato in vasi, anche ben chiusi, se questi a loro volta non vengono conservati in essicatori; ma meglio di ogni ogni altro mezzo serve quello di distillare direttamente, pochi momenti prima dell'operazione, l'acido necessario alla determinazione nello stesso tubo crioscopico, previamente pesato, e che dopo la solidificazione e il raffreddamento del distillato viene ripesato e usato subito per la ricérca crioscopica.

Abbiamo anche osservato che l'inconveniente del continuo abbassamento del punto di congelamento del solvente, dovuto, come abbiamo detto, a piccole tracce di umidità, non si osserva più quando nell'acido si trovano sciolte quantità anche piccole di altre sostanze. Pensammo allora di ovviare a detto inconveniente con il metodo già usato dal prof. G. Oddo ([1]), introducendo al principio di ogni serie nel solvente una piccola quantità (circa 0,2 $^0/_0$) della sostanza con cui si voleva eseguire la serie, senza tenere conto del sno peso e assumendo come temperatura di congelamento del solvente il punto di congelamento ottenuto con questa debolissima soluzione.

Durante una serie di determinazioni per eliminare l'introduzione dell'umidità, si faceva passare per il tubo a T, nel quale scorreva l'agitatore, una corrente molto lenta di idrogeno secco. Una corrente forte è dannosa perchè, trascinando piccole quantità di vapore, ne determina la sublimazione sulle pareti del tubo a T, dal quale, per effetto dell'agitazione, possono cadere in seno al liquido piccoli cristalli della forma α. Ciò impedirebbe di eseguire determinazioni con la β, perchè è difficile fare scomparire completamente, anche col calore, dal tubo a T ogni traccia di cristalli.

Le successive aggiunte di sostanza per ottenere le soluzioni di crescente concentrazione si facevano, se liquide, con le solite pipette a becco capillare, se solide, con tubettini di vetro leggermente ripiegati vicino alla bocca, in modo che la sostanza cadesse verticalmente nel liquido, e muniti di un tappo che si adattava al braccio laterale del crioscopo, allo scopo che, anche durante l'aggiunta della sostanza, il crioscopo rimanesse chiuso.

La difficoltà principale nell'eseguire determinazioni crioscopiche con sostanze polimorfe consiste nel poter ottenere a piacimento una

([1]) Gazz. chim. it. 1901, *31*, II. 162.

determinata forma e nel poterla conservare immutata durante una serie di determinazioni.

È necessario perciò provocare sempre la cristallizzazione del liquido leggermente soprafuso con innesti ben sicuri.

Per eseguire l'innesto della forma α, si può usare per la prima cristallizzazione di ogni serie, l'acido del commercio; per le successive basterà, sollevando l'agitatore impregnato di cristalli, depositare una piccolissima quantità di tali cristalli sulla parte superiore dell'asta del termometro interna al tubo crioscopico, ove rimarrà così come un deposito, da cui al momento opportuno si preleva con lo stesso agitatore l'innesto voluto, col vantaggio così di non aprire ogni volta il tubo laterale. L'innesto della forma α si può avere anche direttamente dallo stesso acido contenuto nel tubo crioscopico quando, riscaldando questo per provocare la fusione dell'acido, si tenga la parte superiore del tubo o il braccio laterale non immersi nel bagno caldo. Allora sulle pareti fredde sublimano tr cce di vapori, che danno luogo, come sappiamo, ad aghi della forma α, e che al momento opportuno possono con l'agitatore essere introdotti in seno al liquido soprafuso.

Per avere invece l'innesto della forma β, abbiamo usato con successo di fondere con un bagno a 65° una piccola quantità di acido entro un tubo da saggio, tenendo immerso nel liquido un termometro ordinario e un agitatore di platino, lasciare raffreddare lentamente il tutto nello stesso bagno, e, quando l'acido soprafuso segnava 53-54°, si muoveva lentamente l'agitatore: si aveva così la cristallizzazione della forma γ che si trasformava immediatamente nella β e il termometro indicava appunto il punto di congelamento di questa forma. Da questa massa cristallina si prelevavano al bisogno gli innesti che, volta per volta, era necessario fare durante una serie. La forma così ottenuta non può essere usata a lungo, perchè può trasformarsi spontaneamente nella α; non è prudente, ad es., usarla dopo un giorno, ma è conveniente riprepararla.

Se durante la determinazione del punto di congelamento di una soluzione, in cui il solvente era dato da una determinata forma avvenisse la trasformazione in una forma diversa, ciò verrebbe svelato oltrechè dall'aspetto della parte cristallizzata, anche dal termometro con una brusca variazione di temperatura, rispetto al punto di con-

gelamento atteso, di circa 5°, quanti cioè ne intercedono tra una forma e l'altra.

Alla fine di ogni serie, in cui si era usato come solvente la forma β, abbiamo per controllo provocato, con innesto di α, la cristallizzazione di questa forma.

Il grado di soprafusione per ogni lettura eseguita era in generale di 0°,2-0°,4 inferiore al punto di congelamento.

L'acido monocloroacetico usato (Schuchardt) distillava a 186°-187° a pressione ordinaria. Le sostanze che in esso vennero disciolte furono previamente purificate per distillazione, per sublimazione o per cristallizzazione frazionata.

Determinazione della costante.

Diamo ora conto dei risultati numerici ottenuti con le singole sostanze.

Nelle nota I si era trovato $K_\alpha = 52$, in base al comportamento di quella forma con quattro sostanze e cioè p. xilolo, m. cresolo, safrolo e acido acetico.

Nel determinare il valore di K_β abbiamo usato, oltre queste sostanze, altre cinque nuove, a caratteri vari (naftalina, cicloesanone, acido propionico, acido butirrico, e acido nitrobenzoico), delle quali pure, per l'esattezza del confronto, abbiamo voluto riprovare il comportamento crioscopico anche nella forma α, ottenendo nuovi valori di K_α, che confermano quelli della nota I.

Per le sostanze ora nominate daremo i risultati ottenuti sia con la forma β che con la forma α; per il p. xilolo, il m. cresolo, il safrolo e l'acido acetico daremo solo i risultati con la forma β, rimandando per quanto riguarda quelli ottenuti con la forma α alla nota I.

Naftalina $C_{10}H_8 = 128,08$

$CH_2Cl.CO_2H$	Sost. sciolta	C	A	K	Media
α 9,6620	0,0456	0,4719	0°,206	55,91	
	0,0986	1,0205	0°,440	55,22	
	0,1504	1,5566	0°,650	53,48	
	0,2078	2,1507	0°,872	51,93	
	0,2881	2,9818	1°,172	50,34	
					53,04

α 5,7660	0,0251	0,4353	0°,196	57,67	
	0,0582	1,0094	0°,436	55,32	
	0,1003	1,7396	0°,719	52,95	
	0,1415	2,4541	0°,983	51,30	
	0,1889	3,2761	1°,302	50,90	
β 10,6725	0,0553	0,5181	0°,224	55,38	
	0,1053	0,9866	0°,402	52,19	
	0,1503	1,4083	0°,569	51,75	
	0,2147	2,0117	0°,817	52,02	52,54
	0,2713	2,5420	1°,019	51,34	

Questi risultati, ottenuti con la naftalina sono, come si vede, differenti da quelli già indicati di Scenck e confermano (1) che, contrariamente all'affermazione di Cady (2), condivisa in parte anche da Schenck, fra naftalina e acido monocloroacetico non esistono soluzioni solide.

Cicloesanone $C_6H_{10}O$ = 98.10

α 11,3400	0,0718	0,6332	0°,338	52,37	
	0,1248	1,1005	0°,602	53,66	53,57
	0,2022	1,7831	0°,972	53,48	
	0,2543	2,2425	1°,252	54,77	
β 10,3800	0,1031	0,9933	0°,540	53,33	
	0,1884	1,8150	0°,974	52,64	52,72
	0,2684	2,5857	1°,376	52,20	

Anche a concentrazioni superiori del 3 %, il cicloesanone continua a compòrtarsi normalmente, come indicano le seguenti cifre:

β 10,3800	0,3525	3,3960	1°,778	51,36
	0,4348	4,1888	2°,190	51,29
	0,5154	4,9653	2°,616	51,68

Acido o. nitrobenzoicco $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\COOH\end{cases}$ = 167,06

α 9,3860	0,1190	1,2679	0°,393	51,78	
	0,1861	1,9828	0°,624	52,57	
	0,2461	2,6220	0°,804	51,23	
					51,86

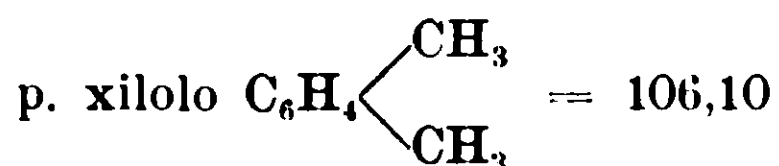
(1) **Miers e Isaac, L. c.**
(2) **Chem. Centralblatt, 1899, 1, 1201.**

β 10,7100	0,0715	0,6676	0°,200	50,05	
	0,1268	1,1839	0°,369	52,07	
	0,1903	1,7768	0°,560	52,65	
					51,71
β 8,6570	0,0976	1,1274	0°,366	54,23	
	0,1411	1,6299	0°,518	53,09	
	0,1884	2,1763	0°,658	50,51	
	0,2395	2,7665	0°,818	49,40	

Il comportamento normale già visto nella nota I per l'acido acetico sciolto nella forma α, per le forme α e β sciolte separatamente nell'acido acetico e quello che riportiamo più avanti per l'acido acetico sciolto nella forma β, escludevano la formazione di soluzioni solide fra l'acido acetico e le due forme α e β dell'acido monocloroacetico, nonostante la grande analogia di costituzione. Ciò ci permise di usare anche altri acidi della serie grassa e precisamente il propionico e il butirrico, che anche essi si comportano normalmente sia rispetto alla forma α che alla β.

$CH_2Cl.CO_2H$	Sostanza sciolta	C	A	K	Media
	Acido butirrico CH_3 $(CH_2)_2$ $COOH = 88,08$				
α 7,3575	0,1142	1,5522	0°,965	54,76	
	0.1542	2,0958	1 ,257	52.83	
	0,1935	2,6300	1 ,575	52,79	53.07
	0,2343	3,1845	1 ,877	51,92	
β 11,3500	0.1195	1,0529	0°,639	53,46	
	0,1791	1,5780	0 ,955	53.31	52,62
	0,2400	2,1145	1 ,253	52,19	
	0,3029	2,6687	1 ,569	51,78	
	Acido propionico $CH_3CH_2COOH = 74,06$				
α 7,4578	0,0379	0,5082	0°,347	50,56	
	0,0760	1,0191	0 ,693	50,36	
	0,1142	1,5313	1 ,039	50,25	
	0,1523	2,0422	1 ,361	49,36	49,73
	0,1889	2,5329	1 ,689	49,39	
	0,2261	3,0317	1 ,985	48,49	

β 8,5411	0,0304	0,3559	0°,242	50,36	
	0,0781	0,9144	0 ,602	48,76	
	0,1545	1,8089	1 ,166	47,74	48,82
	0,2589	3,0312	1 ,982	48,43	

$$\text{p. xilolo } C_6H_4\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} = 106,10$$

β 9,4003	0,0652	0,6936	0 ,332	50,79	
β 8,8000	0,0959	1,0898	0 ,510	49,65	50,22

Dopo la prima concentrazione, entrambe le soluzioni si colorano leggermente in lilla e l'intensità del colore andò aumentando a mano a mano che cresceva la concentrazione, fino a una forte colorazione rosea.

Questo fatto si era anche osservato, ma meno intensamente, nelle soluzioni di p. xilolo, nella forma α.

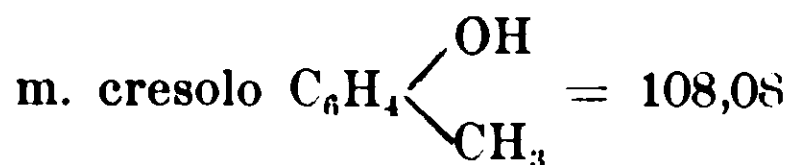
Abbiamo presa come media di K la media delle due prime concentrazioni, le cui soluzioni sono perfettamente incolori. Se per ragioni di confronto, si considera il valore di Kα, ottenuto nella nota I con la prima concentrazione, si ha 52,89.

A parità di condizione, si ha dunque anche per il p. xilolo, un valore di Kα leggermente superiore a quello di Kβ, come abbiamo visto avvenire per tutte le altre sostanze.

Per quanto non ne abbiamo tenuto conto nella media, diamo qui le determinazioni ottenute dopo la prima concentrazione, nonostante la colorazione della soluzione.

La curva di rappresentazione di tali risultati è regolarissima ;

$CH_2Cl.CO_2H$	Sost. sciolta	C	A	K	Media
β 8,8000	0,1959	2.2262	1°,016	48,42	
	0,2765	3.1420	1 ,375	46,43	
	0,3602	4,0932	1 ,730	44,84	
	0,4561	5,1829	2 ,066	42,29	
	0,5365	6,0966	2 ,384	41.49	
	0,6505	7,3920	2 ,797	40,15	

m. cresolo $C_6H_4{<}^{OH}_{CH_3}$ = 108,08

β 10,3018	0,0571	0,5543	0°,279	54,40	
	0,1489	1.4454	0 ,720	53,84	52,83
	0,2488	2,4151	1 ,123	50,26	

Safrolo $CH_2O_2C_6H_3 . CH_2CH:CH_2$ = 162,10

β 10,4582	0.1915	1,8311	0°,596	52.76	
	0.2951	2,8217	0 ,915	53,56	
β 9,1830	0,0850	0,9256	0 ,303	53,06	52,41
	0,1738	1,8926	0 ,618	52.93	
	0,2835	3,0872	0 ,966	50.72	

Acido acetico CH_3CO_2H = 60,04

β 14,0462	0,0572	0,4072	0°,369	54,41	
	0,1436	1,0223	0 ,868	50,98	
	0,2185	1,5556	1 ,306	50,41	51,07
	0,2865	2,0397	1 ,712	50,39	
	0,3709	2,6406	2 ,162	49,16	

Anche qui, come per la forma α (vedi nota I), abbiamo voluto osservare il comportamento di soluzioni a più elevata concentrazione, con risultati del tutto normali, che vengono qui sotto riportoti:

β 14,0462	0,4258	3,0314	2 ,496	49,44
	0,4984	3,5482	2 ,900	49,10
	0,5844	4,1605	3 ,307	47,72
	0,6524	4,6446	3 ,668	47,42
	0,7370	5,2469	4 ,112	47,05
	0.8287	5,8998	4 ,610	46,91

Oltre le sostante finora indicate, se ne tentarono altre di cui non si riportano i risultati, perchè si ebbe esito sfavorevole. Così, ad es., il chinone dà luogo a forte colorazione della soluzione, l'alcool amilico dà luogo, alla temperatura di fusione della forma β a immediata esterificazione, che si svela subito per il grato odore dell'ester.

Come si era fatto per la forma α, ottenuto il valore della co-

stante si volle studiare il comportamento dell'acqua, deil'ossicloruro di fosforo e di alcune basi, con risultati, che qui riportiamo.

Comportamento dell'acqua.

Dati i forti abbassamenti che produce l'acqua, le determinazioni seguenti vennero fatte con un termometro a scala fissa, divisa in decimi di grado.

Per questa, come per le sostanze seguenti, si fece uso della costante K = 52.

I risultati ottenuti sono analoghi a quelli già riscontrati nella Nota I per la forma α.

$CH_2Cl . CO_2H$	Sost. sciolta	C	A	M
β 9,9500	0,1549	1,5567	4°,08	19,84
β 12,3321	0,2758	2,3022	5°,22	22,93
	0,3997	3,3068	7°,36	23,36
β 17,1365	0,9000	5,2519	11°,45	23,85
	1,5203	8,8718	18°,69	24,68
	1,7050	9.9498	20°,54	25,18
	1,8770	10,9532	22°,16	25,70
	2,2773	13,2891	26°,40	26,17

Comportamento dell'ossicloruro di fosforo.

Il comportamento dell'ossicloruro di fosforo sciolto nella forma β è eguale a quello già riportato nella Nota I, per la forma α.

$POCl_3 = 153,35$

β 10,5560	0,0315	0,2984	0°,120	129,30
	0,0937	0,8876	0,319	144,68
	0,1538	1,4569	0,495	153,04
	0,2108	1,9969	0,648	160,24
	0,2713	2,5701	0,796	167,89
	0,3342	3,1659	0,966	170,42
	0,3923	3,7163	1,116	173,16
	0,4517	4,2790	1,266	175,75
	0,5553	5,2605	1,513	180,79
	0,6242	5,9132	1,676	183,46

Comportamento delle basi organiche.

Abbiamo fatto uso delle stesse basi orgoniche (anilina, piridina chinolina) che erano state sciolte nella forma α. I risultati anche qui sono perfettamente analoghi.

Indichiamo con C le concentrazioni delle diverse basi nell'acido monocloroacetico β, con M il peso molecolare delle basi, con C' e M' rispettivamente le concentrazioni e i pesi molecolari dei sali, che le basi formano col solvente.

Anilina $C_6H_5NH_2$ = 93,08

Cloroacetato di anilina = 187,56

$CH_2Cl . CO_2H . C_6H_5N$	C	C'	A	M	M'
β 6,3628 0,0590	0,927	1,885	0°,486	99,20	201,58
0,1615	2,538	5,249	1,435	91,96	190,20
0,2690	4,227	8,900	2,609	84,24	177,38

Maggiori concentrazioni non si poterono usare, perchè non si ebbero più letture costanti del punto di congelamento.

Piridina C_6H_5N = 79,06

Cloroacetato di piridina = 173,51

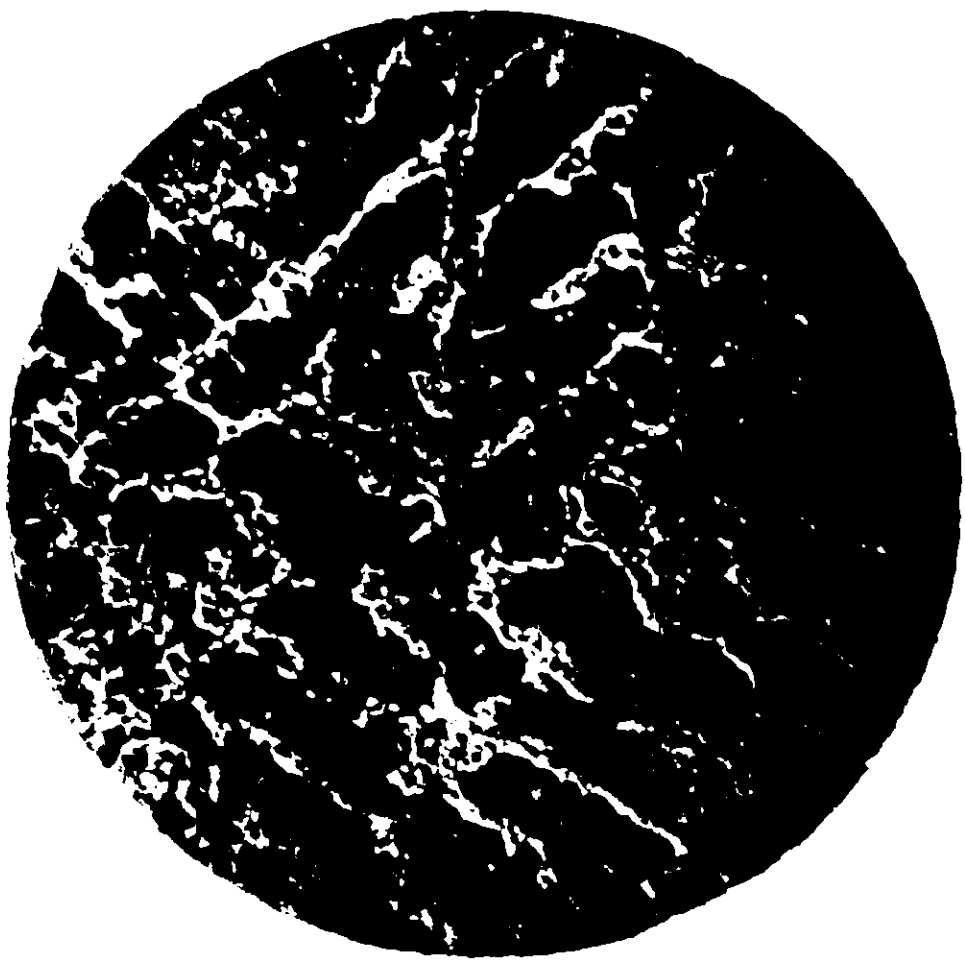
β 9,0600	0,0742	0,819	1,815	0°,508	83,83	185,78
	0,1447	1,597	3,574	1,139	72,90	163,12
β 8,2900	0,1138	1,372	3,062	0°,947	75,33	168,13
	0,1910	2,304	5,199	1,719	69,69	157,27
	0,2443	2,946	6,704	2,389	64,12	145,92
	0,2979	3,593	8,241	3,081	52,00	139,08

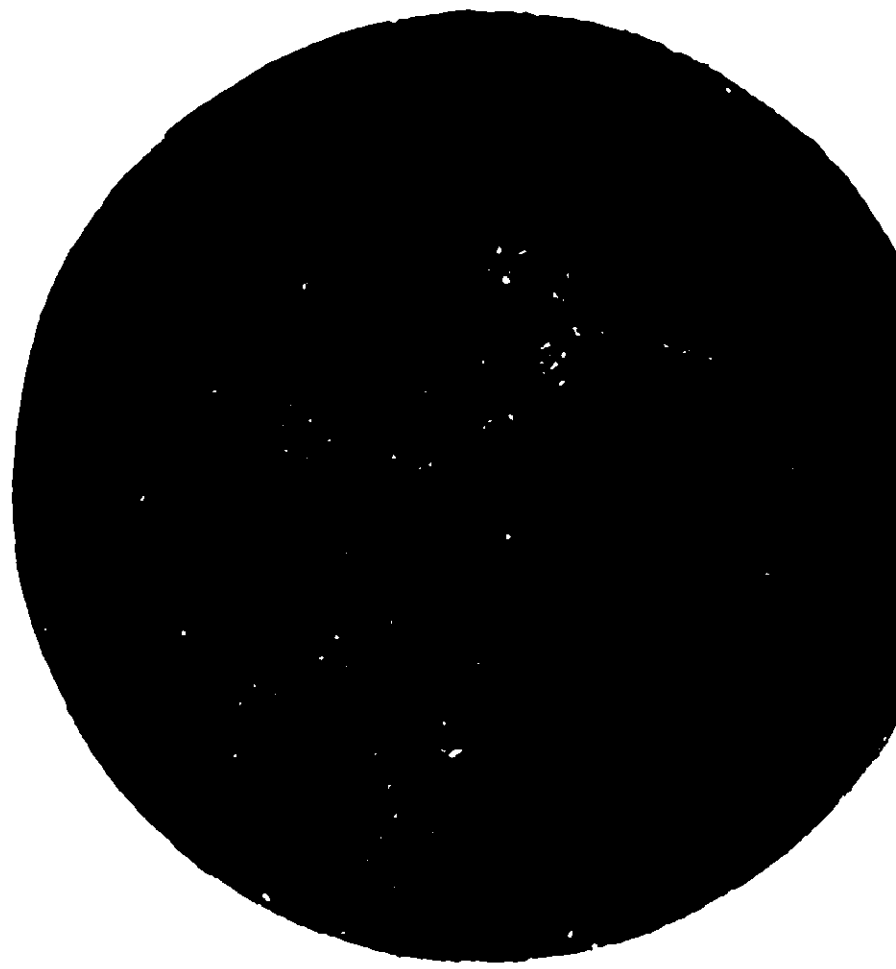
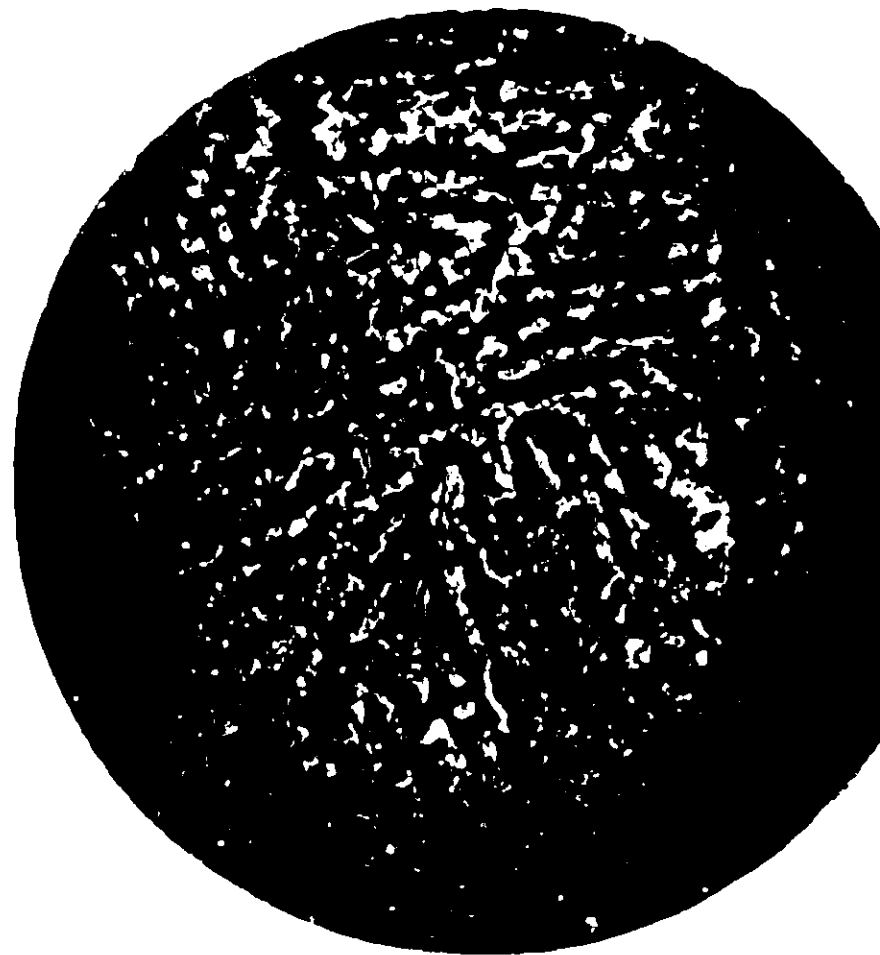
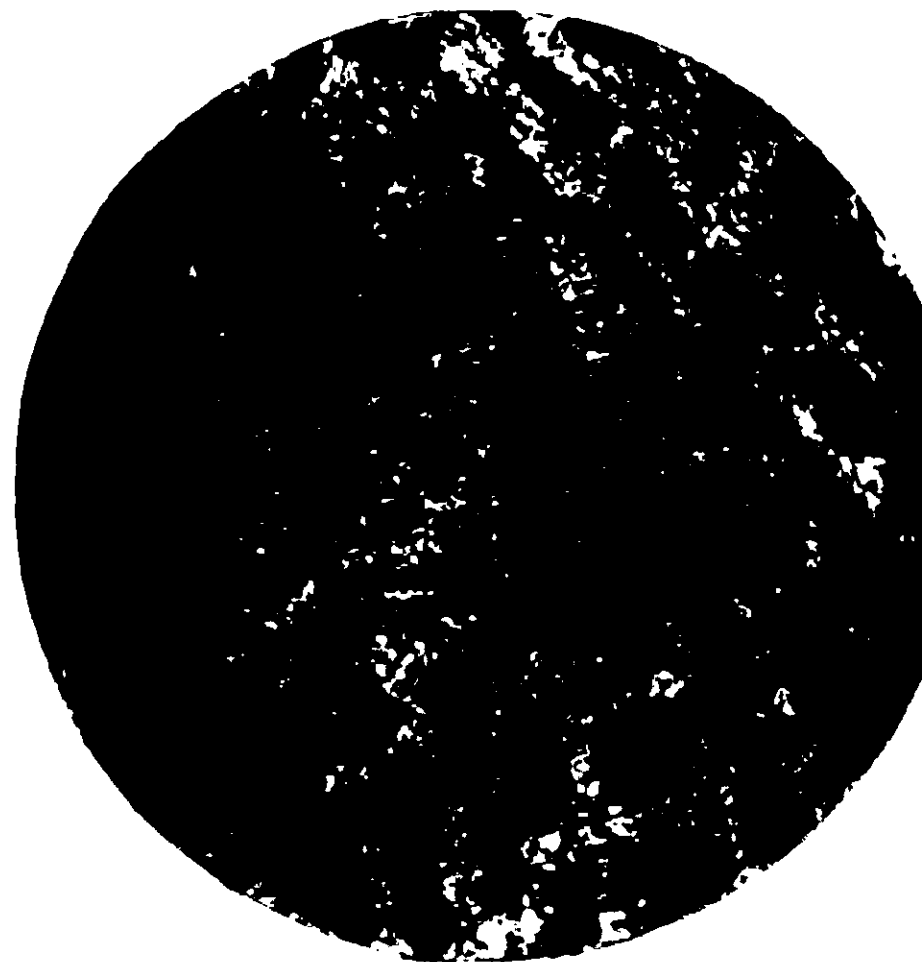
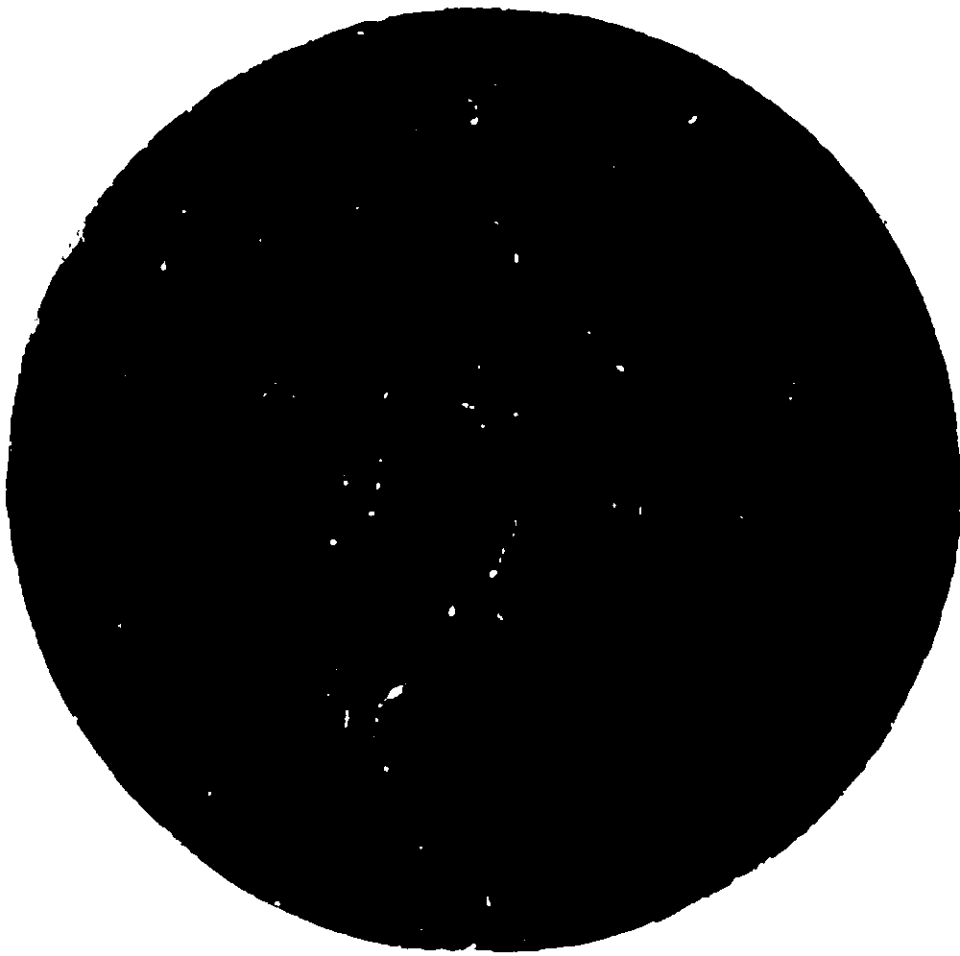
Chinolina C_9H_7N = 129,98

Cloroacetato di chinolina = 223,56

β 8,1015	0,0644	0,795	1,380	0°392	105,45	183,06
	0,1134	1,399	2,441	0,703	103,48	180,55
	0,2034	2,510	4,415	1,284	101,67	178,80
	0,2910	3,592	6,368	1,985	94,09	166,81

Pavia. Istituto di Chimica generale dell'Università, ottobre 1912.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39.

Nr. 3 FIG. 1. × 80

Nr. 3 FIG. 2. × 80

Nr. 8 FIG. 3. × 80

Nr. 9 FIG. 4. × 80

N. 13 FIG. 5. × 80

Nr. 15 FIG. 6. × 80

Nr. 21 FIG. 7. × 80

Nr. 22 FIG. 8. × 80

Nr. 26 FIG. 9. × 80

Nr. 29 FIG. 10. × 80

Nr. 29 FIG. 11. × 80

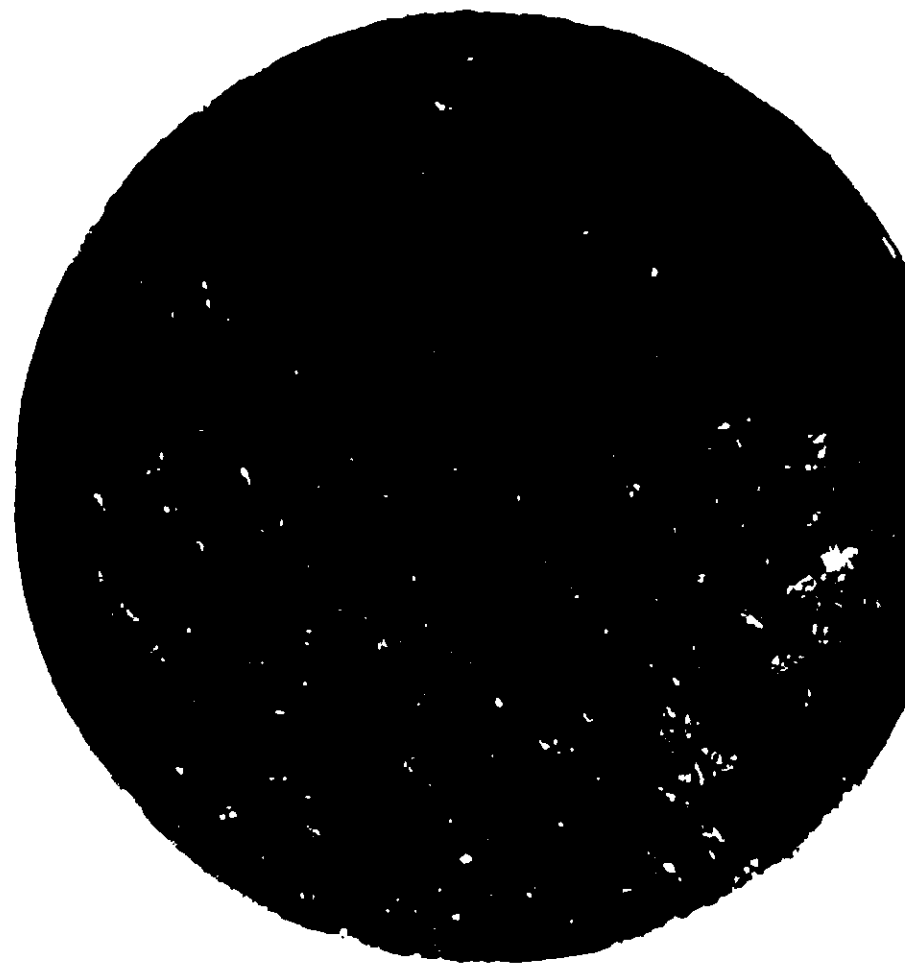
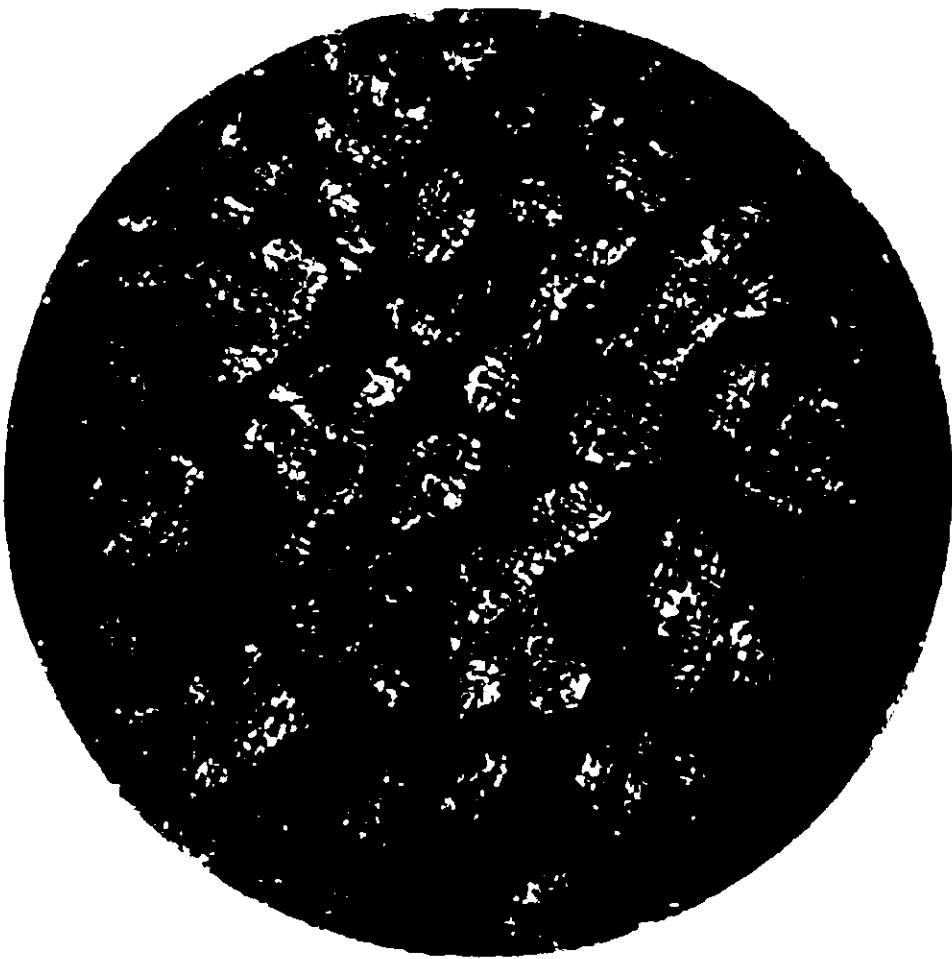
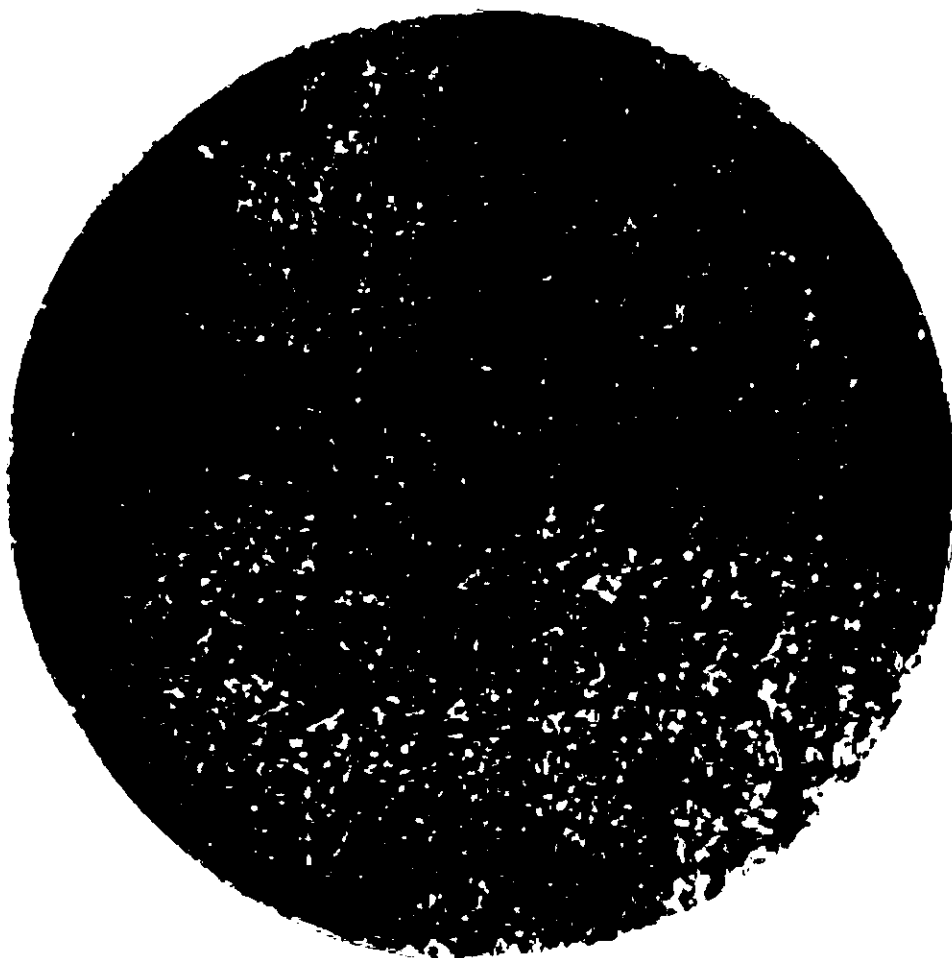
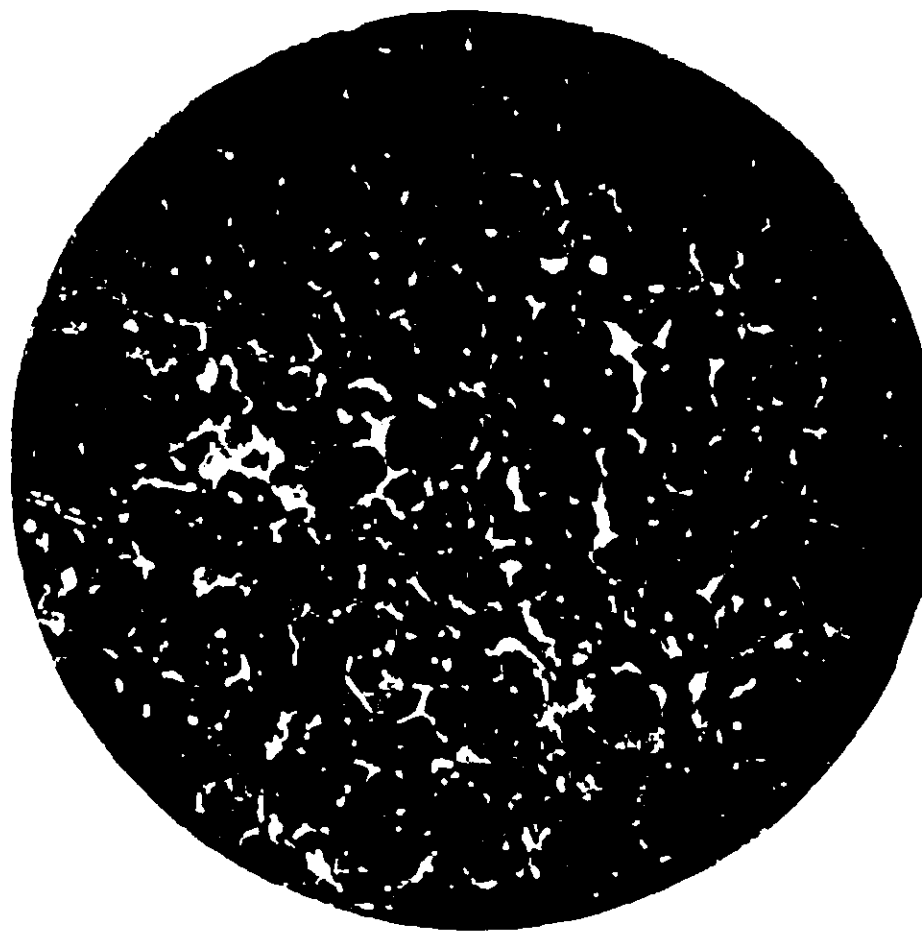
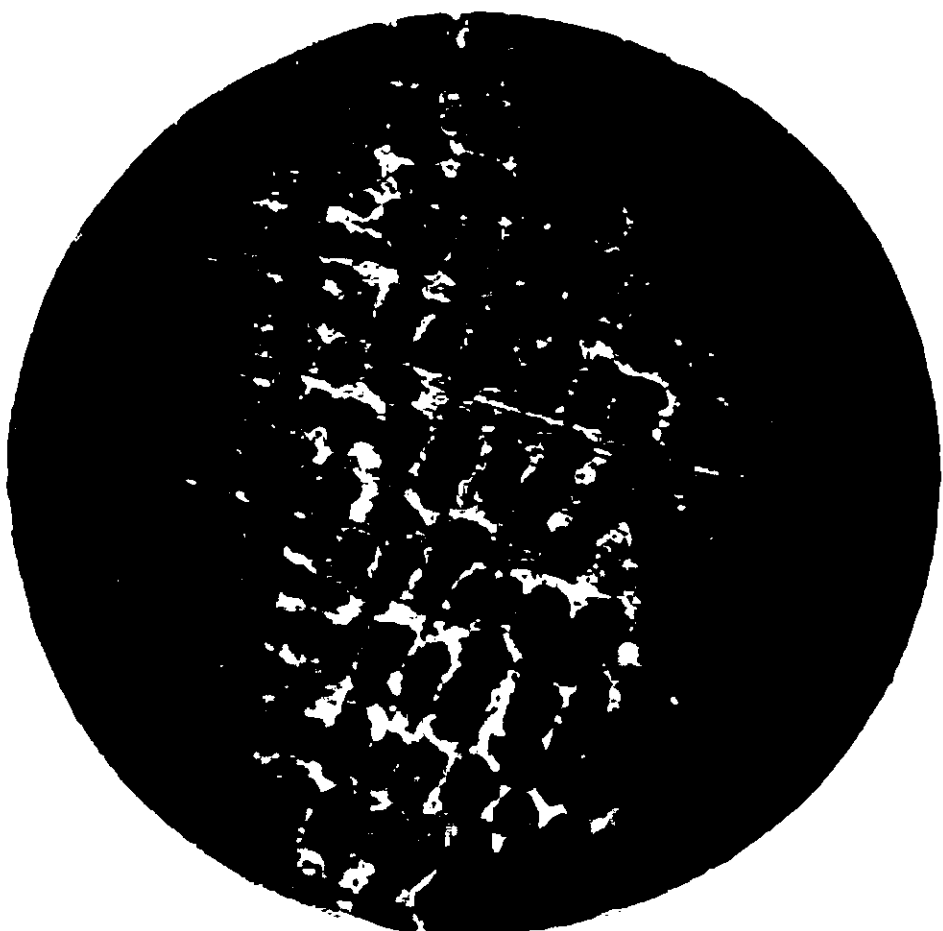
Nr. 33 FIG. 12. × 80

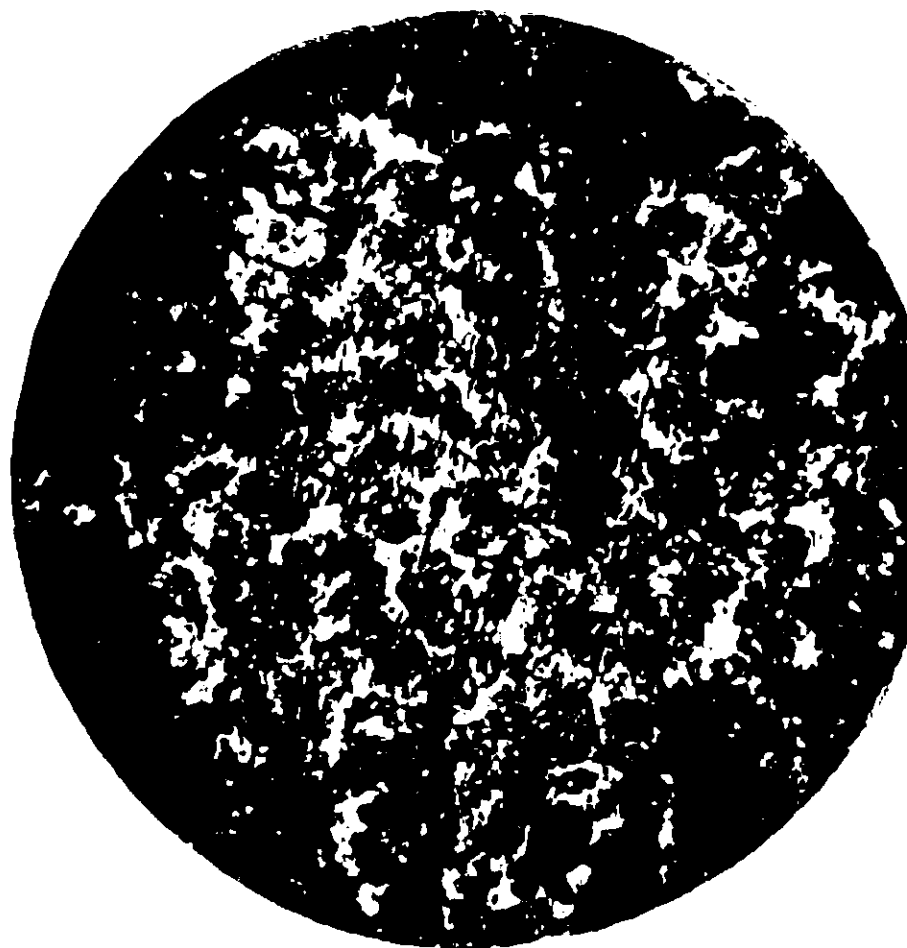
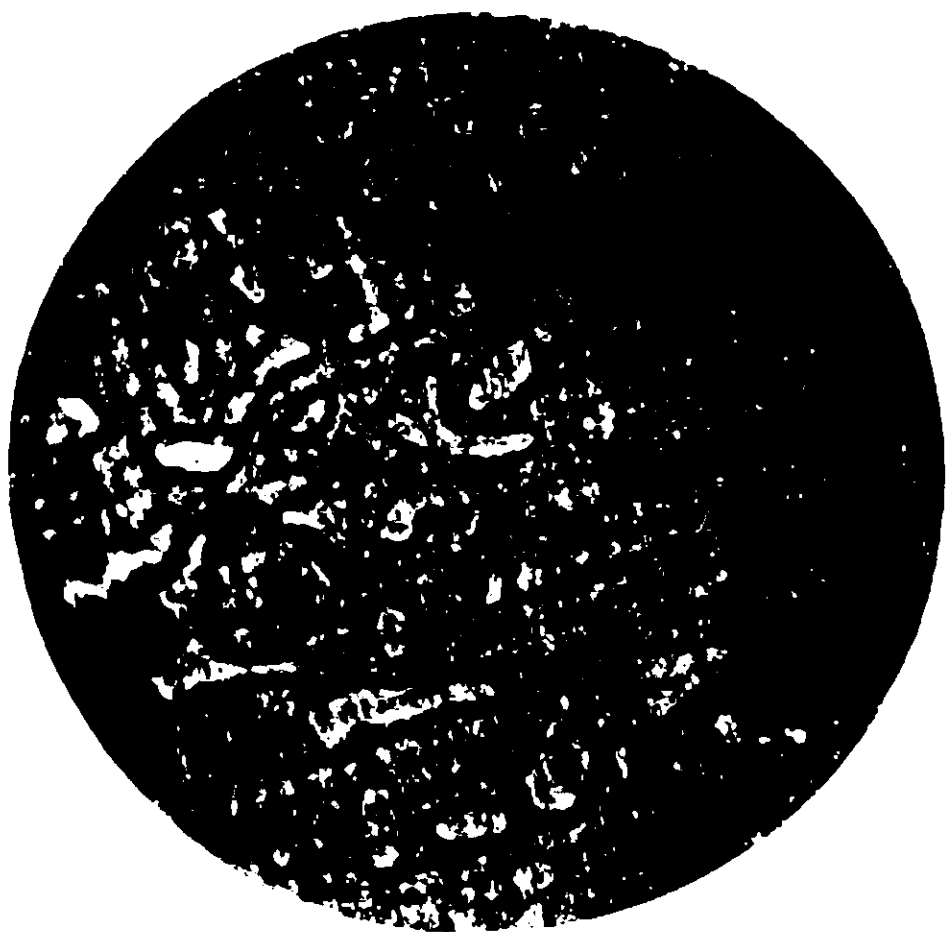
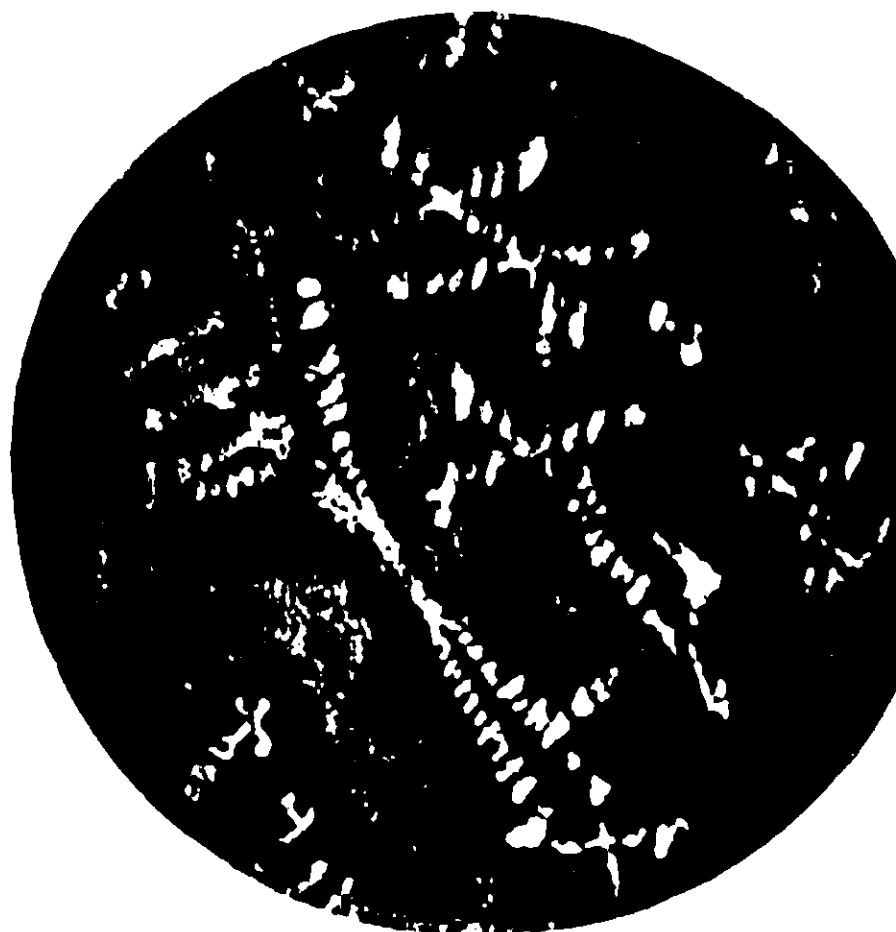
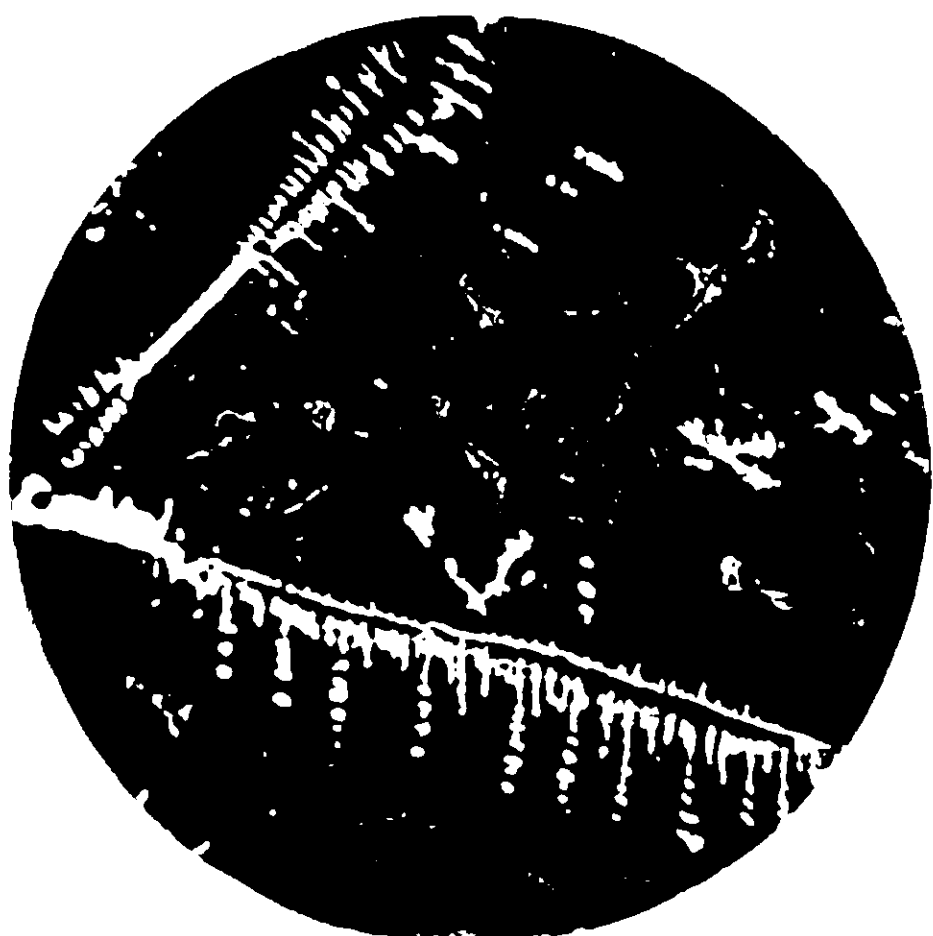
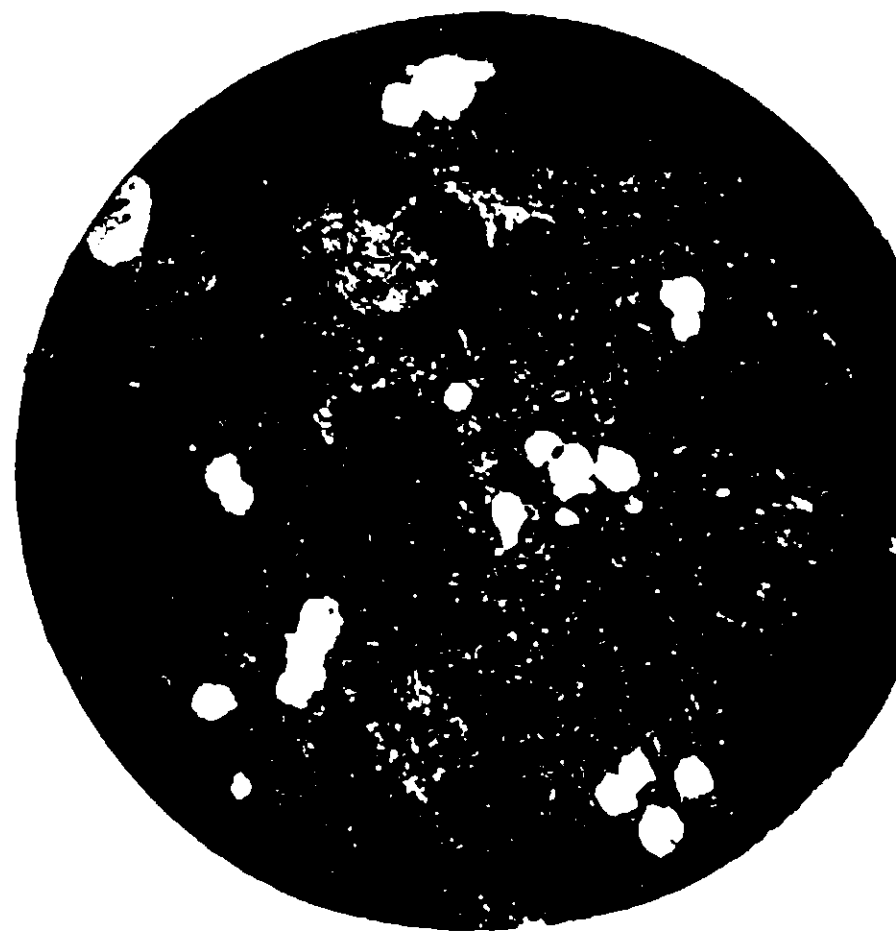
Nr. 6 Fig. 1. × 170

Nr. 6 Fig. 2. × 170

Nr. 12 Fig. 3. × 170

Nr. 12 Fig. 4. × 170

N. 18 Fig. 5. × 170

Nr. 18 Fig. 6. × 170

Nr. 10 FIG. 7. × 170

Nr. 10 FIG. 8. × 170

Nr. 19 FIG. 9. × 170

Nr. 32 FIG. 10. × 170

Nr. 36 FIG 11. × 170

Nr. 36 FIG. 12. × 170

Sull'ossimetilfurfurolo.

Nota di F. ANGELICO ed A. COPPOLA.

L'azione degli acidi sugli idrati di carbonio è nota da lungo tempo ed essa può condurre a prodotti di varia natura in rapporto degli acidi e delle condizioni impiegate.

Così ad esempio l'azione dell'acido nitrico dà facilmente derivati polinitrici assieme a prodotti d'ossidazione; l'acido solforico li carbonizza, gli acidi diluiti in genere forniscono derivati furanici assieme ad acidi fra i quali il più importante è l'acido levulinico.

Per le nostre ricerche è stato oggetto di studio il prodotto ottenuto sin dal 1895 da Düll e Kiermayer per azione dell'acido ossalico sul saccarosio in autoclave alla pressione di tre atmosfere. Questo composto è un omologo del furfurolo e precisamente è l'ossimetilfurfurolo.

In seguito il Ville ed il Derrien [1], discutendo sulle reazioni del Pettenkofer (saccarosio, acido solforico ed acidi biliari) e quella di Selivanoff (truttosio, resorcina ed acido cloridrico), opinarono che queste reazioni non fossero dovute al furfurolo ma a questo ossimetilfurfurolo che si forma per azione degli acidi sugli esosi direttamente oppure sul saccarosio che viene dapprima invertito.

A queste conclusioni pervennero i suddetti autori studiando lo spettro di assorbimento delle materie coloranti che si formano impiegando le suddette sostanze e poi quelle che si formano sostituendo il saccarosio col furfurolo secondo il Mylius.

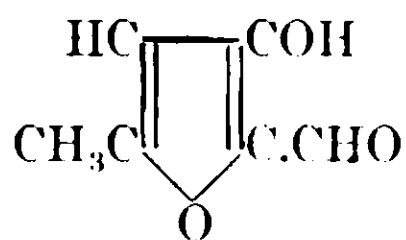
Tale rilievo condusse in seguito a distinguere la reazione del Baduin per l'olio di sesamo (olio, acido cloridrico e saccarosio) da quella del Villavecchia e Fabris (olio, acido cloridrico e furfurolo). Anche a questa sostanza sono dovute le note reazioni del Molisch e Udransky (β-naftolo, esosi ed acido solforico).

Parimenti uno di noi due anni or sono [2] pose in rilievo come la reazione di Le Franc per l'attratilina, principio attivo estratto dall'Atractylis Gummifera, (principio attivo ed acido solforico), si deve

(1) Bull. [4] V. 470, 654, 895.
(2) Gazz. chim.. XL, p. 1.

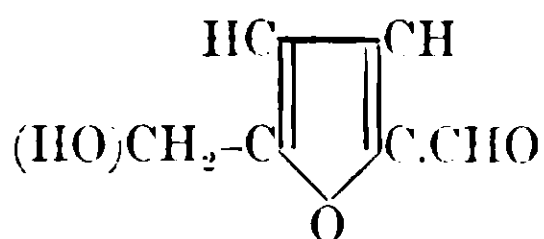
ritenere originata dall'ossimetilfurfurolo che si forma dall'esoso, fornito assieme a sostanza di natura fenolica dalla idrolisi del glicoside.

Il Kiermayer ([1]) considerò questa sostanza come un α-metil-β-ossifurfurolo assegnandole la formula

HC——COH
CH_3C ‖ ‖ C.CHO
O

ammettendo che essa si formi dal levulosio per eliminazione di tre molecole di acqua.

In seguito il Denigés ([2]), descrivendo alcune sue esperienze sugli alcooli polivalenti e spiegandone il meccanismo, fu condotto ad assegnare per l'ossimetilfurfurolo la formula precedente data per l'ossimetilfurfurolo dal Kiermayer. Tale formula fu accettata fino al 1889, epoca in cui il Fenton e Miss Gostiling ([3]), studiando l'azione dell'acido bromidrico gassoso sugli esosi, isolarono un bromoderivato, ben cristallizzato, che dà un sale di argento, il quale, bollito con acqua e carbonato di bario, perde il bromo dando origine allo stesso ossimetilfurfurolo ottenuto dal Kiermayer.

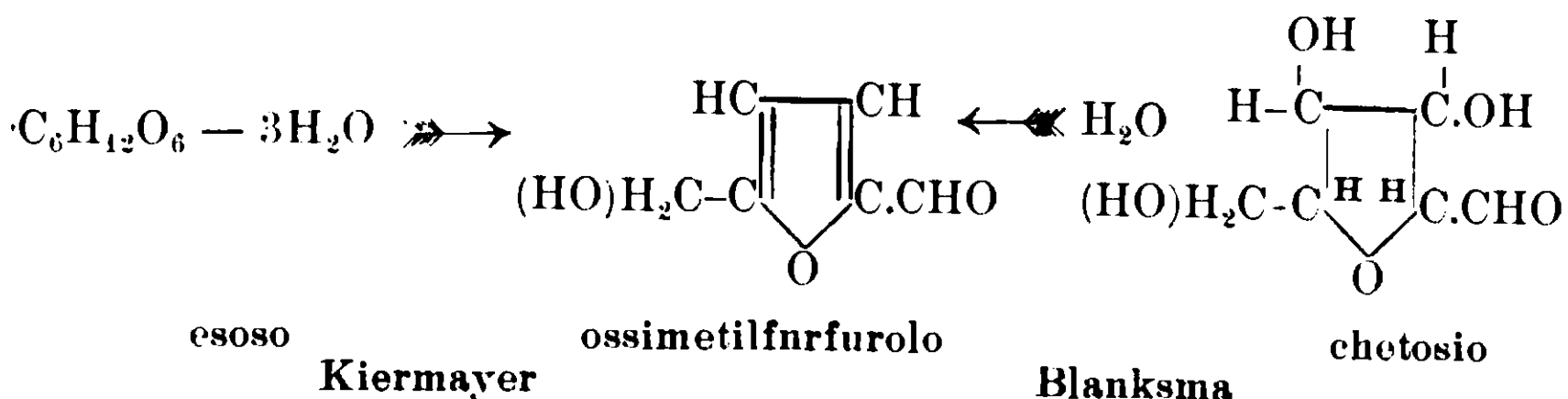
Ne stabilirono l'identità trasformandolo, per ossidazione con ossido di argento umido, nell'acido idrossimetilpiromucico già ottenuto per altra via da Hill e da Jennig ([4]). Trovarono come punto di fusione 165°, e dimostrarono che il Düll ed il Kiermayer erroneamente avevano assegnato 118° non avendo avuto tra le mani un prodotto puro. In base a questi risultati ritennero non esatta la struttura assegnata dal Kiermayer e proposero quella di un α-ossimetilfufurolo

HC——CH
$(HO)CH_2$-C ‖ ‖ C.CHO
O

In seguito il Blanksma ([5]), occupandosi delle reazioni colorate dell'ossimetilfurfurolo ed esaminando tanto il lavoro del Kiermayer

([1]) **Chemiker Zeitung, anno 1895, p. 1004.**
([2]) **Bull. [4] V. 421.**
([3]) **Chem. Journ. Soc., 75, 423.**
([4]) **Amer. Chem. J., XV, 162.**
([5]) **Berichte, 43, II 2355.**
([6]) **Loco citato.**

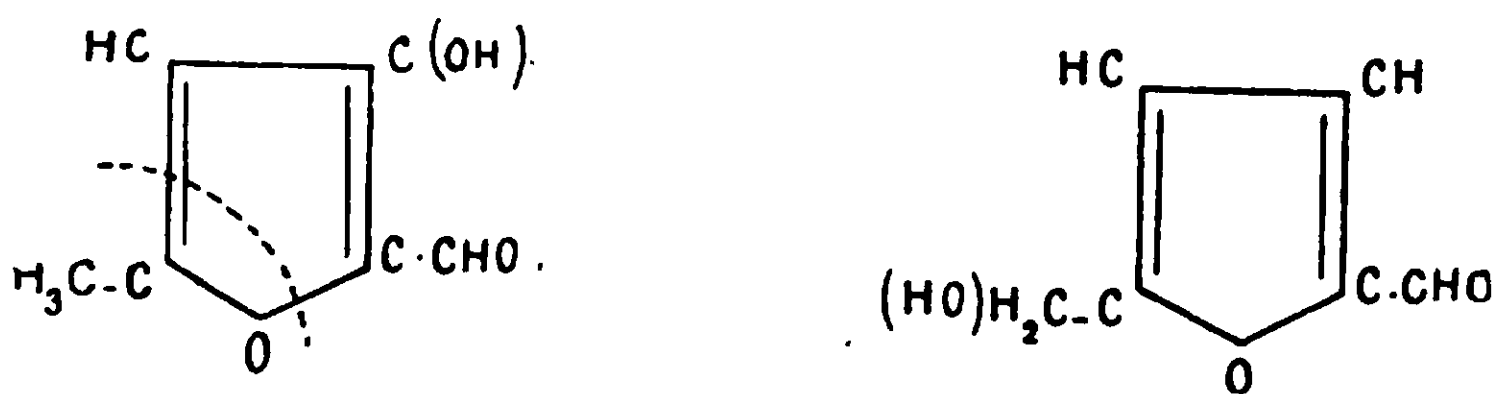
quanto quello del Fenton, venne a confermare la struttura assegnata da quest'ultimo, ed inoltre, tenendo conto che dal chetosio per opportuna ossidazione si forma l'acido idrossipiromucico, ritenne che, probabilmente, dal chetosio si potesse pervenire all'ossimetilfurfurolo. L'esperienza confermò le sue vedute ed egli spiegò il meccanismo della reazione nel modo seguente:

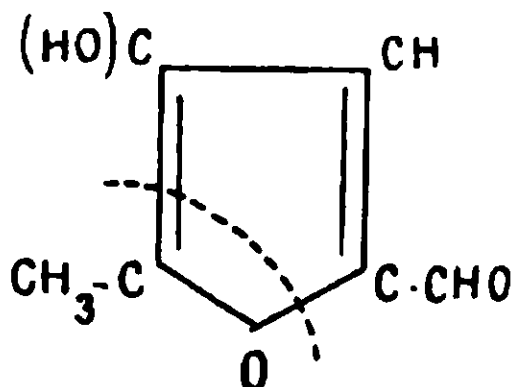
$C_6H_{12}O_6 - 3H_2O \rightarrow$ (HO)H_2C-C(O)=CH-CH=C.CHO $\leftarrow H_2O$ (HO)H_2C-CH(O)-C(OH)H-C(H).OH-CH.CHO

esoso — Kiermayer — ossimetilfnrfurolo — Blanksma — chetosio

Ora, avendo avuto uno di noi occasione di occuparsi di una reazione dovuta a tale sostanza, come già fu detto, ci parve interessante di portare un contributo allo studio di questa sostanza riconfermandone la struttura data dal Fenton e nel tempo stesso preparandone qualche nuovo derivato.

Le formule di struttura assegnate finora per l'ossimetilfurfurolo sono due:

(I) HC=C(OH); H_3C-C, O, C·CHO.

(II) HC=CH; (HO)H_2C-C, O, C.CHO

però se ne può proporre ancora una terza e precisamente:

(III) (HO)C=CH; CH_3-C, O, C·CHO

Delle tre suddette formole solo la I e la III contengono l'aggruppamento CH_3CO, mentre invece la seconda no.

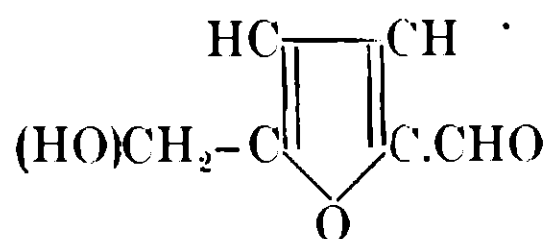
Ora è noto che le sostanze che contengono tale aggruppamento danno facilmente iodoformio, e quindi con questo mezzo semplicissimo a noibbiamo potuto chiarirne la struttura.

Per le nostre esperienze ci siamo avvalsi di prodotto preparato secondo le norme date dal Kiermayer distillando varie volte il prodotto nel vuoto e raccogliendo la porzione che passava a 160° sotto la pressione di 15 mm. di mercurio.

Avendo ripetutamente eseguito la reazione del iodoformio essa fu sempre negativa, e quindi solo la seconda formula, cioè quella data da Fenton e Blanksma, giustifica la mancata formazione del iodoformio.

Allo scopo di assicurarci che il prodotto avuto da noi fosse effettivamente quello ottenuto dai precedenti esperimentatori, ci siamo serviti di una via indiretta, trasformando l'aldeide, con la nota reazione di Angeli, nell'acido idrossammico corrispondente, che fonde a 139°, finora sconosciuto, il quale idrolizzato ci fornì l'acido idrossipiromucico fondente a 165° ed ottenuto dai precedenti sperimentatori dall'aldeide per ossidazione con ossido di argento.

Il carboacido poi ossidato con acido nitrico d. 1,30 ci fornì l'acido diidromucico analogamente a quanto è stato fatto da Blanksma, e così si ebbe la prova sperimentale che il prodotto da noi ottenuto era α-ossimetilfurfurolo per il quale fu riconfermata la struttura seguente:

```
         HC———CH
          ‖    ‖
(HO)CH2-C      C.CHO
          \  /
           O
```

PARTE SPERIMENTALE

L'ossimetilfurfurolo fu preparato seguendo esattamente le norme date da Kiermayer, cioè scaldando per tre ore in autoclave alla pressione di tre atmosfere una soluzione al 30 % di saccarosio con il 0,3 % di acido ossalico.

Il prodotto venne quindi purificato neutralizzando con carbonato di calcio e poscia trattando con carbone animale e soluzione di acetato basico di piombo. Il liquido filtrato venne estratto molte volte con etere acetico, che, dopo un buon essiccamento, fu eliminato per distillazione. Il residuo venne distillato nel vuoto; vennero raccolte nelle varie preparazioni solo le porzioni le quali distillavano a 170° ad una pressione oscillante tra 15 e 20 mm. di mercurio.

Acido α-ossimetilfuranidrossammico.

La preparazione di quest'acido offre una certa difficoltà, poichè anche operando esattamente secondo le norma date da Angeli e poi da Rimini, il prodotto facilmente si scompone e scompaiono le reazioni caratteristiche degli acidi idrossammici (colorazione rosso-ciliegia con percloruro di ferro; sale di rame verde-erba con acetato di rame), tanto che alcune preparazioni andarono perdute.

Gr. 6 di aldeide si sciolgono in 40 cc. di alcool e si aggiungono, raffreddando continuamente ed agitando, 50 cc. di soluzione di potassa caustica doppio normale, poscia, sempre a piccole porzioni, gr. 9 di acido di Piloty e poi altri 26 cc. della stessa soluzione di potassa sempre raffreddando. Si lascia in riposo per due ore e quindi si scaccia l'alcool nel vuoto.

Il residuo ripreso con acqua e neutralizzato esattamente con acido acetico venne trattato con eccesso di soluzione di acetato di rame; si ottenne subito un abbondante e voluminoso precipitato di colorito verde-erba che dopo un lungo riposo venne filtrato e lavato abbondantemente con acqua.

Fu necessario purificare il sale di rame perchè esso decomposto con acido cloridrico ed estratto con etere acetico dà solamente residui oleosi bruni che odorano fortemente di acido acetico e non danno più le reazioni degli acidi idrossammici.

La purificazione fu eseguita stemperando dapprima il sale in poca acqua e poscia aggiungendovi acido cloridrico diluito fino a soluzione quasi completa. Il liquido venne quindi filtrato ed estratto con etere per eliminare le sostanze estranee, non essendo l'acido idrossammico solubile in tale solvente. Il liquido acquoso venne quindi trattato con eccesso di soluzione di acetato di sodio che determinò la separazione del sale. Si filtrò, si lavò bene con acqua, e si pose a seccare nel vuoto. Il sale così ottenuto è puro come ne fanno fede le seguenti analisi:

Gr. 0,1518 di sostanza fornirono cc. 9,3 di azoto alla T. di 16° ed alla pressione corretta di 750 mm.

Gr. 0,3146 di sostanza diedero gr. 0,4206 di CO_2 e gr. 0,1052 di acqua.

In 100 parti:

Calcolato per$(C_6H_6NO_4)_2$ Cu+H_2O : C 36,46 ; H 3,46; N 7,10.

Trovato: C 36,64 ; H 3,56; N 7,14.

Dal sale puro preparammo l'acido libero nel modo seguente.

Il sale di rame veniva sospeso in acqua acidulata con poche gocce di acido cloridrico al 50 %, e poi sottoposto all'idrogeno solforato; in ultimo fu lasciato in riposo per tutta una notte.

L'indomani si filtrò ed il filtrato si distillò nel vuoto fino a secchezza; rimase un olio giallo-bruno che non accennò a cristallizzare. Il prodotto fu quindi ripreso con poco acetone, venne decolorato con carbone animale secco ed evaporato nel vuoto a freddo; fornì un prodotto solido che dava nettamente ed intensamente la reazione del-'acido idrossammico.

L'ulteriore purificazione fu ottenuta ricristallizzando il prodotto prima dall'etere acetico e poi dall'alcool.

Si presenta in scagliette lucenti ed untuose al tatto, di color roseo, che fondono nettamente a 139°, e che all'analisi fornirono numeri corrispondenti alla formula $C_6H_6NO_4$.

Gr. 0,1461 di sostanza diedero cc. 11,4 di azoto alla T. 19° ed alla pressione di 752 (corretta).

Calcolato: N 8,92

Trovato: N 9,03.

Quest'acido riscaldato a b. m. per circa un'ora con acido solforico al 25 % fornì da un lato idrossilammina che fu caratterizzata con la reazione di Angeli riscaldando il liquido con nitroprussiato e potassa (colorazione rosso-fucsina), e poi, estraendo il liquido con etere acetico, si ebbe il corrispondente carboacido, che fonde a 165°, e che all'analisi fornì i numeri corrispondenti alla teoria.

Gr. 0,1826 si sostanza diedero gr. 0,3373 di CO_2 e gr. 0,0741 di H_2O.

In 100 parti:

Calcolato per $C_6H_6O_4$: C 50,70; H 4,22

Trovato: C 50,37; H 4,50

Quest'acido, ossidato con acido nitrico d. 1,20, fornì l'acido deidromucico che non fonde a 300°; però data la piccola quantità di sostanza non ci fu possibile di eseguire un'analisi.

Tanto l'aldeide quanto l'acido idrossammico corrispondente, come già fu detto, non fornirono iodoformio e quindi la formula proposta

dal Fenton e poi accettata dal Blanksma viene confermata dalle nostre ricerche.

In queste ricerche siamo stati aiutati dal laureando sig. A. Spanò al quale porgiamo molti ringraziamenti.

Palermo, 16 luglio 1912.

Equilibri nei sistemi quaternari
VI — Le leghe quaternarie di ferro-nichel-manganese-rame

Memoria di N. PARRAVANO.

I sistemi binari e ternari che comprendono il quaternario Fe-Ni-Mn-Cu sono rispettivamente Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Cu, Ni-Mn, Ni-Cu, Mn-Cu, e Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Cu, Fe-Mn-Cu, Ni-Mn-Cu. Di queste leghe ho trattato estesamente in alcuni lavori precedenti [1]. Per maggiore intelligenza di chi legge credo però opportuno riferire qui sommariamente sulle loro caratteristiche principali.

Le leghe binarie, ad eccezione della serie Fe-Cu, presentano tutte miscibilità completa allo stato liquido e allo stato solido, e la curva di fusione è del tipo I di Roozeboom in Fe-Mn e Ni-Cu, e del tipo III in Fe-Ni, Ni-Mn, e Mn-Cu. Le leghe di Fe-Cu appartengono invece al tipo IV con miscibilità parziale allo stato solido e un punto invariante di trasformazione sulla curva di fusione.

Delle leghe ternarie due serie Fe-Ni-Mn, e Ni-Mn-Cu presentano miscibilità completa allo stato liquido e allo stato solido, e i loro diagrammi di fusione appartengono al tipo 1.3.3 di Schreinemakers [2], mentre le altre due Fe-Ni-Cu, Fe-Mn-Cu sono solo parzialmente miscibili allo stato solido, e i loro diagrammi appartengono al tipo caratterizzato col numero 1 da me e Sirovich [3].

Perciò il sistema quaternario che questi quattro metalli vengono a costituire, se si esclude — come i risultati delle esperienze permettono di fare — la possibilità della comparsa, nel campo dei mi-

(1) **Gazz. Chim. it. *42*, II, 367, 385, 513 (1912).**
(2) **Zeit. Phys. Ch. *52*, 536 (1905).**
(3) **Gazz. Chim. it., *41* I, 621 (1911).**

scugli quaternari, di una terza fase solida viene ad essere caratterizzata dalla presenza di uno spazio di completa miscibilità, e di una lacuna di miscibilità allo stato solido.

In un lavoro precedente ho parlato di fenomeni che si verificano nel caso di miscele quaternarie completamente isomorfe (1). Per poter procedere allo studio delle leghe quaternarie dei quattro metalli indicati occorre perciò stabilire dapprima quali sono i fenomeni che la teoria ci può far prevedere che si verificheranno nel caso di miscele quaternarie non completamente isomorfe.

Questo lavoro comprende quindi una parte teorica dove sono studiati questi fenomeni, e una sperimentale che contiene l'esposizione e la discussione dei risultati delle esperienze.

Per brevità la discussione teorica è limitata al solo caso presentato dalle leghe che sono oggetto delle presenti ricerche.

Faccio osservare ancora una volta che sia la discussione teorica che le ricerche sperimentali tengono conto solo dei fenomeni che si verificano durante la solidificazione delle leghe, e trascurano completamente le trasformazioni che si compiono nelle leghe già solidificate. E di questo ho già detto in precedenza le ragioni.

PARTE TEORICA.

Il sistema Fe-Ni-Mn-Cu rientrerebbe nel tipo II dei sistemi quaternari da me studiati (2), qualora non si presentasse in esso una lacuna di miscibilità allo stato solido, la quale, oltre il sistema quaternario, interessa pure i ternari limiti Fe-Ni-Cu, Fe-Mn-Cu, ed il binario Fe-Cu. Infatti nel sistema Fe-Ni-Mn-Cu si ha un minimo nella serie Mn-Cu, che è poi anche minimo del sistema quaternario, ragione per cui, se si fa astrazione dalla lacuna di miscibilità allo stato solido, questo sistema si presenta come un caso limite del tipo II.

Vediamo perciò come si debbono modificare le conclusioni a cui sono giunto allora nel caso speciale di cui dobbiamo trattare.

La deduzione dei fenomeni che si presentano la farò anche qui a mezzo delle reciproche posizioni caratteristiche delle ipersuperficie ζ alle varie temperature.

(1) Gazz. Chim. it., *42*, II, 305 (1912).
(2) Id., id., pag 317.

Presentandosi nel sistema Fe-Ni-Mn-Cu una lacuna di miscibilità allo stato solido, l'ipersuperficie ζ_s, come sappiamo, non deve mostrarsi costantemente convessa verso lo spazio nostro, ma, fra gli spazi che la inviluppano, debbono esservene di quelli che la toccano in due punti.

A mezzo delle rette che congiungono questi due punti viene così a generarsi quella tale ipersuperficie rigata, la proiezione della quale nel tetraedro delle concentrazioni individua, nello spazio compreso dentro la proiezione della superficie di contatto di detta ipersuperficie con la ipersuperficie ζ_s, equilibri stabili, occupando essa la posizione più bassa verso lo spazio nostro.

Questa ipersuperficie rigata la chiamerò in seguito *congruenza binodale*, e la superficie di contatto di essa con l'ipersuperficie ζ_s la dirò superficie binodale di contatto per distinguerla dalla superficie binodale che s'incontra nei sistemi ternari, e che è una superficie rigata.

Vedremo fra breve che relazione esiste fra congruenza binodale e superficie binodale di contatto, e superficie binodale e linea binodale di un sistema ternario che fa parte di un quaternario con lacuna di miscibilità.

Come già ho detto [1], la superficie binodale di contatto risulta costituita di due falde in corrispondenza univoca fra loro, le quali si vanno a raccordare lungo tutta una linea, la linea limite, per modo che la superficie binodale di contatto risulta chiusa su sè stessa.

Questo, naturalmente, quando la lacuna di miscibilità rimane tutta compresa nello spazio del tetraedro senza interessare i sistemi ternari limiti; quando invece la lacuna va ad interessare questi, allora la superficie binodale di contatto non è più chiusa su sè stessa, ma appare tagliata dagli spazi concentrazione-potenziale dei sistemi ternari in cui si manifesta la lacuna di miscibilità.

Ciò si comprende facilmente se si pensa che in tal caso la suficie ζ_s del sistema ternario con lacuna di miscibilità non è costantemente convessa verso il piano contenente il triangolo di rappresentazione del sistema ternario, ma deve ammettere dei piani tangenti che la toccano in due punti, e quindi deve esistere una superficie binodale ed una linea binodale su cui si trovano i relativi punti

(1) Loc. cit., pag. 307.

limiti. Superficie binodale e linea binodale non sono altro che la intersezione dello spazio concentrazione-potenziale del sistema ternario rispettivamente con la congruenza binodale e la superficie binodale di contatto del sistema quaternario.

I punti limiti della linea binodale sono le intersezioni dello spazio anzidetto con la linea limite della superficie binodale di contatto.

Per meglio chiarire la cosa prendiamo le mosse dai sistemi ternari con lacuna di miscibilità che interessa un sistema binario limite. In questo caso la superficie binodale del sistema ternario viene ad essere tagliata dal piano contenente i valori ζ del sistema binario con lacuna lungo una sua generatrice, il che significa che la retta la quale tocca in due punti la linea ζ_s del sistema binario con lacuna di miscibilità è anche una retta di coniugazione.

Quindi le rette generatrici della superficie binodale di un sistema ternario, che fa parte di un quaternario con lacuna di miscibilità allo stato solido, appartengono anche alla congruenza binodale di quest'ultimo, pure essendo contenute nello spazio — della distesa ove viene rappresentato il sistema quaternario — riferentesi al sistema ernario in questione.

Queste rette perciò possono considerarsi generate dal movimento dello spazio tangente in due punti alla ipersuperficie ζ_s che genera la congruenza binodale.

Nel caso speciale del sistema Fe-Ni-Mn-Cu, la lacuna interessa anche un sistema binario, il sistema Fe-Cu. La congruenza binodale quindi deve essere tagliata dal piano ζ-Fe-Cu lungo una sua generatrice, e dagli spazi ζ-Fe-Cu-Mn, ζ-Fe-Cu-Ni, che alla loro volta si tagliano nel piano ζ-Fe-Cu, lungo rette generatrici individuanti le superficie binodali dei sistemi ternari Fe-Mn-Cu e Fe-Ni-Cu.

La proiezione della congruenza binodale nel tetraedro delle concentrazioni si presenta allora come in fig. 1. La superficie $m\alpha\beta n$ è la proiezione della superficie binodale di contatto: ogni miscuglio dentro questa proiezione, allo stato solido, risulta scisso in due fasi individuate dai punti coniugati della superficie stessa insistenti sulla retta di coniugazione che passa per il punto rappresentante il miscuglio che si considera. I miscugli esterni a questa proiezione esistono stabilmente allo stato solido costituiti di una unica fase.

Col variare della temperatura la proiezione della superficie binodale di contatto varia di forma e di posizione, e può darsi il

caso che ad un certo punto essa scompaia; qui però, volendo trattare specialmente dei fenomeni che si possono verificare in un sistema a quattro componenti del tipo studiato sperimentalmente, ammetterò

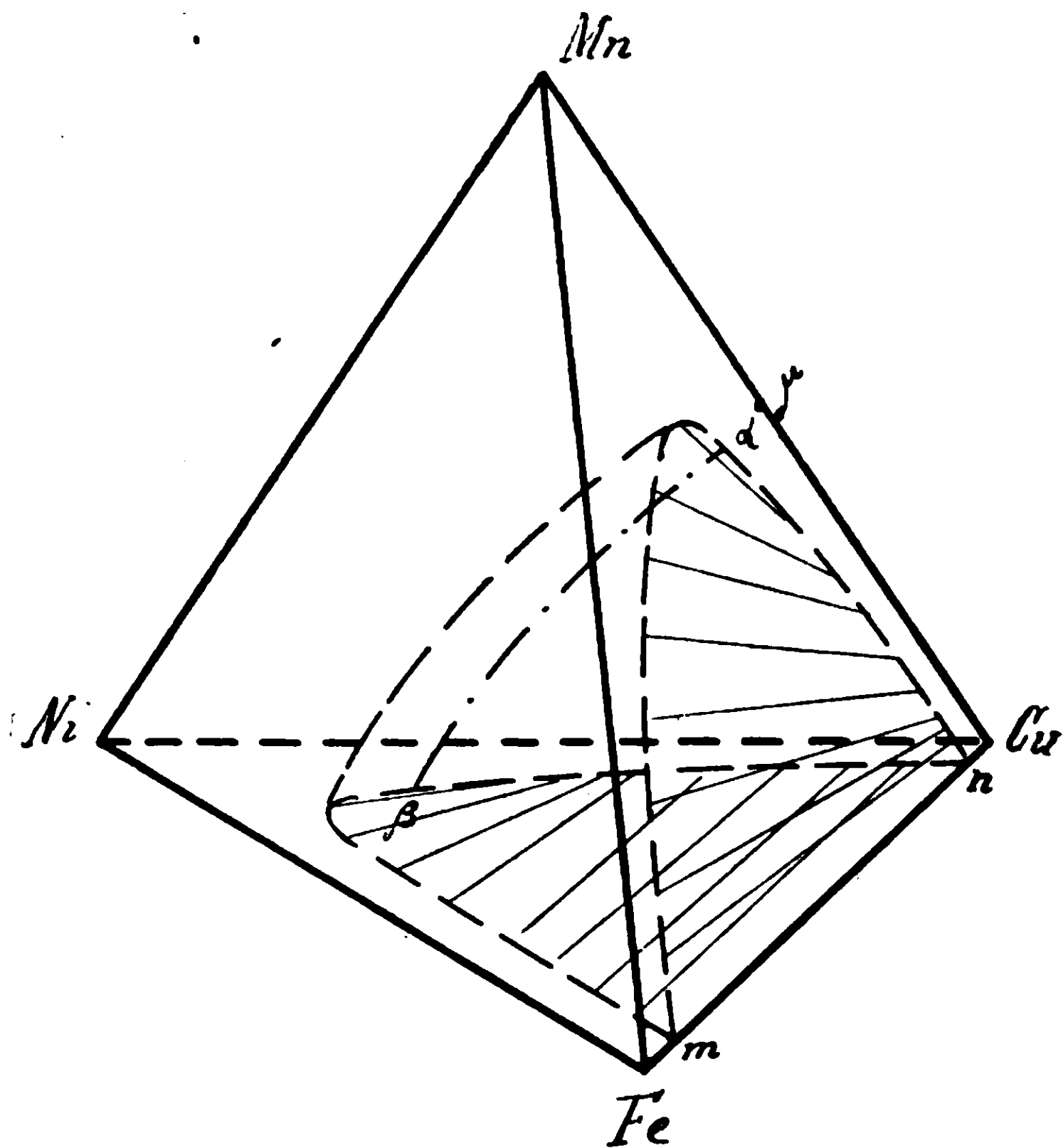



Fig. 1

che la lacuna di miscibilità si mantenga stabile almeno nell' intervallo di temperatura necessario a che le ipersuperficie ζ si scambino la posizione relativa.

Analogamente a quanto è stato fatto da me e Sirovich nel trattare dei fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari [1], intenderò che la congruenza di regola abbia le generatrici estese fino ai piani concentrazione-potenziale dei sistemi binari costituenti il quaternario, e che di essa facciano parte gli spazi, che diremo spazi limiti, tangenti alla ipersuperficie ζ_s nei punti costituenti la linea limite della

(1) Gazz. chim. ital. **41**, I, 417, 1911.

superficie binodale di contatto, estesi questi spazi fino ai piani concentrazione-potenziale dei sistemi binari.

La congruenza binodale giace tutta e costantemente al di sotto, verso lo spazio nostro, della ipersuperficie ζ_s. Gli spazi inviluppanti detta congruenza, e che la toccano quindi lungo una generatrice, inviluppano pure l'ipersuperficie ζ_s toccandola in due punti, i punti coniugati.

Partendo da una temperatura tanto bassa che non siano possibili altro che miscugli solidi, il tetraedro delle concentrazioni è diviso nei campi della fig. 1.

Elevando la temperatura, l'ipersuperficie ζ_s si va avvicinando all'ipersuperficie ζ_l, finchè a 865°, che è il punto di minimo della serie Mn-Cu, la tocca in un punto del piano ζ-Mn-Cu, ossia vanno a toccarsi le due curve ζ_s(Mn-Cu) e ζ_l(Mn-Cu), intersezioni delle ipersuperficie ζ con detto piano.

Con successivo innalzamento di temperatura, l'ipersuperficie ζ_l, in una zona prossima al punto primitivo di contatto, passa al di sotto della ipersuperficie ζ_s, ed allora è possibile tirare uno spazio tangente comune alle due ipersuperficie, il quale, nel muoversi mantenendosi sempre tangente alle due ipersuperficie ζ, genera la congruenza di regola, la proiezione della quale nel tetraedro delle concentrazioni individua, a mezzo della proiezione della superficie di liquido e di quella di solido, la zona dei miscugli eterogenei.

Questa zona, essendo limitata dai piani Fe-Mn-Cu e Ni-Mn-Cu, attornia il punto di minimo μ (fig. 1) del sistema Mn-Cu, in modo che i miscugli rappresentati da punti vicini a μ, compresi entro la zona limitata dalla superficie di liquido, esistono stabilmente costituiti di una unica fase liquida, quelli dentro la zona limitata dalla superficie di liquido e di solido sono scissi in una fase liquida e una solida, e quelli esterni alla superficie di solido esistono stabilmente costituiti di una o due fasi solide, a seconda che sono fuori o dentro la zona individuata dalla proiezione della congruenza binodale compresa nella proiezione della superficie binodale di contatto.

Come ho detto, al di sotto della ipersuperficie ζ_s giace la congruenza di regola, e quindi, aumentando la temperatura, giungerà un punto in cui la ipersuperficie ζ_l andrà a toccarla.

Questo primo contatto potrà avvenire o in uno degli infiniti spazi limiti, o in un punto della parte rigata.

Nel caso in questione, pur non autorizzandoci le esperienze ad escludere che il primo contatto possa avvenire nella parte rigata, non ci mettono neppure in grado di affermarlo, ragione per cui si può ammettere che, come nel sistema ternario Fe-Mn-Cu il primo contatto della superficie ζ_1 con la superficie binodale avviene con tutta probabilità nel piano limite di questa, anche nel sistema quaternario Fe-Ni-Mn-Cu il primo contatto della ipersuperficie ζ_1 con la congruenza binodale avvenga in un piano limite di questa.

Anzi, i risultati delle esperienze inducono ad ammettere che probabilmente il primo contatto della superficie ζ_1 col piano limite della superficie binodale del sistema Fe-Mn-Cu avviene alla stessa temperatura a cui si verifica il primo contatto della ipersuperficie ζ_1 con con la congruenza binodale del sistema Fe-Ni-Mn-Cu, il che equivale a dire che il primo contatto della ipersuperficie ζ_1 con la congruenza binodale avviene nello spazio limite tangente alla superficie ζ_1 nel punto limite della linea binodale del sistema ternario Fe-Mn-Cu.

Dovendo però questo primo contatto aver luogo anche nello spazio ζ-Fe-Mn-Cu, perchè la superficie ζ_1 deve andare contemporaneamente a toccare il piano limite della superficie binodale di detto sistema, il primo contatto della ipersuperficie ζ_1 con la congruenza binodale deve avvenire precisamente nel piano limite del sistema ternario Fe-Mn-Cu, il quale, è ovvio, è contenuto nello spazio limite tangente alla ipersuperficie ζ_s nel punto limite della linea binodale del sistema ternario Fe-Mn-Cu.

Aumentando la temperatura l' ipersuperficie ζ_1 passa al di sotto anche della congruenza binodale, ed allora è possibile tirare uno spazio tangente comune alla ipersuperficie ζ_1 ed alla congruenza binodale.

Questo spazio tocca la ipersuperficie ζ_1 in un punto, e la congruenza binodale lungo tutta una generatrice, e conseguentemente la ipersuperficie ζ_s in due punti fra loro coniugati.

Facendo muovere detto spazio in modo che si mantenga sempre tangente sia alla ipersuperficie ζ_1 sia alla parte rigata della congruenza binodale, e proiettando nel tetraedro delle concentrazioni i punti di contatto che successivamente il piano va ad avere con l' ipersuperficie ζ_1 e con l'ipersuperficie ζ_s, si ottengono ∞^1 di punti a tre a tre coniugati fra loro, i quali individuano le fasi in equilibrio in cui si

scinde un miscuglio qualunque compreso nel triangolo determinato dai tre punti.

Due di queste fasi sono solide e sono determinate dalla proiezione dei punti di contatto insistenti sopra l'ipersuperficie ζ_s, l'altra è liquida, ed è determinata dalla proiezione del punto di contatto insistente sulla ipersuperficie ζ_l.

Nel suo movimento però lo spazio tangente giunge a toccare la ipersuperficie ζ_s in due punti fra loro coincidenti, ed allora va a coincidere con uno degli spazi limiti della congruenza binodale: da questo momento in poi lo spazio non può porsi più tangente in due punti alla ipersuperficie ζ_s.

I punti dianzi detti, a tre a tre fra loro coniugati, formano altrettanti triangoli di tre fasi. La superficie di solido nel tetraedro delle concentrazioni andrà così a comprendere una zona rigata alla quale corrisponderà nella superficie di liquido una linea singolare che si mostrerà in essa come una ripiegatura della superficie stessa.

Per aumento di temperatura le due superficie vanno allontanandosi dal punto di minimo, e la zona rigata della superficie di solido, che nel caso in questione viene tagliata dal piano Fe-Mn-Cu, va descrivendo in questo piano, a mezzo dei punti coniugati insistenti sulla generatrice compresa nel detto piano, la linea di lacuna del sistema ternario Fe-Mn-Cu, nel mentre che a mezzo della intersezione di questo piano con la linea singolare della superficie di liquido viene a descriversi la linea univariante del sistema stesso.

I punti fra loro coniugati nel sistema quaternario vanno descrivendo: quelli individuanti le fasi solide una superficie che diremo superficie di lacuna, quelli individuanti la fase liquida un'altra superficie che diremo superficie di equilibrio bivariante. La superficie di lacuna è formata da due falde fra loro in corrispondenza univoca, raccordantisi lungo una linea, che diremo linea limite, generata dal movimento — col crescere della temperatura — della proiezione dei punti di contatto dello spazio tangente all' ipersuperficie ζ_l ed all' ipersuperficie ζ_s là dove questi punti vanno a coincidere.

Giunta la temperatura a 1000°, nel nostro sistema Fe-Ni-Mn-Cu la superficie di solido va a toccare lo spigolo Ni-Mn, e contemporaneamente la superficie di liquido va pure essa a toccare lo spigolo Ni-Mn nello stesso punto, generando così il minimo binario di questo sistema. In seguito le due superficie si toccano al punto di fusione

del rame nel vertice Cu, e quindi — dopo che alla temperatura che corrisponde al punto più alto della linea univariante del sistema Fe-Ni-Cu la zona rigata della superficie di solido e la linea singolare della superficie di liquido sono andate a scomparire — prima nel vertice Mn, poi nel vertice Ni, per andare in ultimo a scomparire contemporaneamente nel vertice Fe.

Fenomeni di solidificazione. — Un miscuglio qualsiasi che si trovi allo stato liquido si mantiene tale finchè la superficie di liquido (che, per abbassamento di temperatura, assieme con quella di solido percorre il cammino inverso a quello dianzi descritto) va ad investire il punto corrispondente. Abbassandosi ancora la temperatura, il miscuglio inizia la sua solidificazione, la quale, al solito, può essere di prima o di seconda specie.

Nel caso di cui sto trattando, un miscuglio, nel solidificare, può dare origine alla separazione di uno o di due solidi, intendendo indicare con separazione sia l'effettivo deposito di due solidi, sia il deposito di un solido con la contemporanea scomparsa di un altro depositatosi in precedenza. Nel caso in questione può ritenersi che solo quest'ultima reazione si compie durante tutta la durata dell'equilibrio bivariante presentato dai miscugli in via di solidificazione, perchè è questa la reazione che si ha nei sistemi ternari Fe-Mn-Cu e Fe-Ni-Cu, e nulla ci autorizza a ritenere che essa si cambi nell'altra.

Separazione di un solo solido la presentano quei miscugli che non pervengono mai a far parte di un triangolo di tre fasi, e il modo di solidificare di essi l'ho già stabilito nella nota V. Mi resta perciò a trattare dei miscugli i quali, durante la solidificazione, pervengono a far parte di un triangolo di tre fasi.

Solidificazione di prima specie. — Un miscuglio può, solidificando, pervenire a far parte di un triangolo di tre fasi, quando dia origine ad un liquido che giunga sopra un vertice di liquido di uno di questi triangoli.

Allora ha luogo la reazione:

$$\text{liquido } o + \text{crist. } p. = \text{crist. } q.$$

Però, siccome si tratta di solidificazione di prima specie, la quantità di solido che può reagire col liquido è infinitamente piccola, perchè è solo il solido separatosi nell'istante immediatamente precedente che reagisce col liquido; perciò l'equilibrio bivariante cessa

immediatamente dopo, ed il liquido riprende a separare un solo solido.

Ciò porta di conseguenza, analogamente a quel che succede nei sistemi ternari, che un liquido il quale nel solidificare perviene sulla superficie di equilibrio bivariante nella direzione di un lato di corrispondenza solido-liquido di un dato triangolo di tre fasi, se ne allontana subito dopo con direzione corrispondente all'altro lato di corrispondenza solido-liquido del medesimo triangolo di tre fasi.

Solidificazione di seconda specie. — Questa si compie in maniera del tutto analoga a quella che già conosciamo per i sistemi ternari; solo è da notare che, mentre nei sistemi ternari un miscuglio durante la solidificazione viene ad essere compreso sempre nello stesso triangolo che col variare della temperatura va continuamente spostandosi, nei sistemi quaternari invece un miscuglio che separi due solidi viene ad essere compreso in una serie di triangoli di tre fasi. Valgono però anche ora le regole allora enunciate, salvo le modificazioni necessarie.

Si può quindi dire che:

1. Un miscuglio compreso nella superficie di lacuna separa dapprima un solo solido, finchè il punto che lo rappresenta non viene ad essere investito da un lato di corrispondenza liquido-solido di un triangolo di tre fasi, mentre la massa fusa si porta sulla superficie di equilibrio bivariante. Da questo momento in poi separa (¹) due solidi fino a che non viene ad essere investito da un lato di corrispondenza solido-solido, con che termina la solidificazione. A solidificazione compiuta il solido risulta costituito di due fasi.

2. Un miscuglio esterno alla superficie di lacuna, ma compreso fra la superficie stessa, la superficie bivariante ed una superficie rigata, di cui le generatrici si appoggiano a punti coniugati del lembo esterno della superficie di equilibrio bivariante e della linea limite della superficie di lacuna, dà origine ad un liquido che separa prima un solo solido, poi due, durante tutto l'intervallo in cui il punto rappresentante il miscuglio resta compreso dentro un triangolo di tre fasi e il liquido si mantiene sulla superficie di equilibrio bivariante, e in ultimo si allontana dalla parte della superficie bivariante opposta a quella per

(¹) Per separazione, al solito, intendo sia l'effettivo deposito di due solidi, sia la formazione di un nuovo solido con la contemporanea scomparsa dell'altro separatosi in precedenza.

cui vi è pervenuto, separando un solo solido. A solidificazione compiuta il solido risulta costituito di una unica fase.

3. Un miscuglio, pur non trovandosi compreso dentro questi campi, per un certo intervallo di temperatura si trova a far parte di un triangolo di tre fasi, ed allora esso dà origine ad un liquido che prima separa un solo solido, poi ne separa due, durante l'intervallo in cui il punto rappresentante il miscuglio è compreso in un triangolo di tre fasi ed il liquido si muove sulla superficie di equilibrio bivariante, in ultimo esso torna a separare un solo solido nel mentre si allontana dalla superficie di equilibrio bivariante dalla stessa parte per cui vi era pervenuto. A solidificazione compiuta il solido risulta costituito di una unica fase.

Stabilita così la natura dei fenomeni che caratterizzano un sistema quaternario del tipo risultante dai quattro metalli Fe-Ni-Mn-Cu passiamo ora all'esposizione delle esperienze.

PARTE SPERIMENTALE.

Il dispositivo sperimentale e i metalli adoperati per preparare le leghe erano gli stessi che ho descritto in precedenza, e di cui mi son servito per le ricerche sulle leghe ternarie.

Per studiare il comportamento delle leghe quaternarie ho esaminato una serie di sezioni del tetraedro che ha per vertici del triangolo base i tre metalli Fe–Ni–Cu, e per quarto vertice Mn.

Di questo tetraedro ho studiato sezioni parallele al triangolo base: i miscugli di ciascuna sezione hanno perciò tutti uno stesso contenuto in manganese. Di queste sezioni ne sono state studiate sette, rispettivamente col 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 % di manganese.

I risultati delle esperienze sono riportati nelle tabelle che seguono.

Sezione al 10 % di manganese.

N. d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificazione
	Fe	Ni	Mn	Cu			
1	10	70	10	10	1330°	—	1290°
2	20	60	10	10	1335	—	1290
3	30	50	10	10	1340	—	1280
4	40	40	10	10	1355	—	1280
5	50	30	10	10	1370	—	1270
6	60	20	10	10	1390	—	1250
7	70	10	10	10	1410	—	—
8	10	60	10	20	1305	—	1275
9	20	50	10	20	1310	—	1230
10	30	40	10	20	1320	—	1210
11	40	30	10	20	1350	—	—
12	50	20	10	20	1362	1040°	—
13	60	10	10	20	1385	1030	—
14	10	50	10	30	1280	—	1220
15	20	40	10	30	1295	—	1200
16	30	30	10	30	1320	—	—
17	40	20	10	30	1350	1055	—
18	50	10	10	30	1375	1035	—
19	10	40	10	40	1252	—	1190
20	20	30	10	40	1275	—	—
21	30	20	10	40	1320	1070	—
22	40	10	10	40	1360	1045	—
23	10	30	10	50	1225	—	—
24	20	20	10	50	1270	1090	—
25	30	10	10	50	1350	1065	—
26	10	20	10	60	1220	1100	—
27	20	10	10	60	1320	1085	—
28	10	10	10	70	1230	1110	—

Sezione al 20 % di manganese

N. d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificazione
	Fe	Ni	Mn	Cu			
29	10	60	20	10	1260°	—	1190°
30	20	50	20	10	1270	—	1190
31	30	40	20	10	1285	—	1180
32	40	30	20	10	1305	—	1180
33	50	20	20	10	1335	—	1180
34	60	10	20	10	1370	—	—
35	10	50	20	20	1220	—	1160
36	20	40	20	20	1245	—	1150
37	30	30	20	20	1275	—	—
38	40	20	20	20	1310	—	—
39	50	10	20	20	1335	980°	—
40	10	40	20	30	1185	—	1125
41	20	30	20	30	1205	—	—
42	30	20	20	30	1265	1030	—
43	40	10	20	30	1315	1000	—
44	10	30	20	40	1155	—	1085
45	20	20	20	40	1220	1040	—
46	30	10	20	40	1300	1000	—
47	10	20	20	50	1170	1050	—
48	20	10	20	50	1280	1005	—
49	10	10	20	60	1180	1010	—

Sezione al 30 % di manganese

N. d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificazione
	Fe	Ni	Mn	Cu			
50	10	50	30	10	1160°	—	1110°
51	20	40	30	10	1185	—	1110
52	30	30	30	10	1230	—	1105
53	40	20	30	10	1280	—	1105
54	50	10	30	10	1305	965°	—
55	10	40	30	20	1120	—	1090
56	20	30	30	20	1170	—	1090
57	30	20	30	20	1230	1025	—
58	40	10	30	20	1275	960	—
59	10	30	30	30	1095	—	1040
60	20	20	30	30	1175	1020	—
61	30	10	30	30	1255	970	—
62	10	20	30	40	1090	1025	1015
63	20	10	30	40	1240	970	—
64	10	10	30	50	1140	970	—

Sezione al 40 % di manganese.

N. d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificazione
	Fe	Ni	Mn	Cu			
65	10	40	40	10	1100°	—	1080°
66	20	30	40	10	1162	—	1090
67	30	20	40	10	1215	—	1100
68	40	10	40	10	1250	—	1180
69	10	30	40	20	1070	—	1020
70	20	20	40	20	1145	—	1030
71	30	10	40	20	1230	—	—
72	10	20	40	30	1070	—	975
73	20	10	40	30	1170	—	—
74	10	10	40	40	1100	—	—

Sezione al 50 °/₀ di manganese

N. d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificazione
	Fe	Ni	Mn	Cu			
75	10	30	50	10	1070°	—	1060°
76	20	20	50	10	1160	—	1145
77	30	10	50	10	1215	—	1170
78	10	20	50	20	1060	—	1010
79	20	10	50	20	1145	—	1100
80	10	10	50	30	1100	—	970

Sezione al 60 °/₀ di manganees

N. d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificasione
	Fe	Ni	Mn	Cu			
81	10	20	60	10	1085°	—	1065°
82	20	10	60	10	1145	—	1125
83	10	10	60	20	1095	—	1070

Sezione al 70 °/₀ di manganese

N. d'ordine	Composiz. in percento in peso				Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature inisiali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificazione
	Fe	Ni	Mn	Cn			
84	10	10	70	10	1120°	—	1100°

Di ciascuna di queste sezioni ho descritto il diagramma in base ai risultati delle esperienze; per ogni sezione ho disegnato perciò due figure, una che dà le isoterme della superficie di inizio di solidificazione, e una quelle della superficie di fine. Questa è sempre indicata con lo stesso numero della prima più la lettera *a*.

Il diagramma con le temperature finali di solidificazione e con le intersezioni con la superficie di lacuna di miscibilità e con la superficie di equilibrio bivariante è sempre riprodotto su carta trasparente; sovrapponendolo al diagramma con le isoterme della superficie iniziale di solidificazione si può avere un' idea della posizione relativa che le varie superficie di equilibrio hanno nello spazio in ogni sezione.

Riporto per prime due figure che riproducono il diagramma delle leghe ternarie Fe–Ni–Cu come è stato dato da Vogel. Esso forma la base del nostro tetraedro. Sovrapponendo a queste figure le figure dei rispettivi diagrammi delle varie sezioni alla distanza di un cm. l'una dall'altra (= 10 $^0/_0$ Mn), e congiungendo fra loro le curve caratteristiche disegnate su ogni diagramma, si possono avere due tetraedri che riproducono l'andamento l'uno delle isoterme di inizio di solidificazione, e l'altro delle isoterme di fine della cristallizzazione, della superficie di lacuna di miscibilità allo stato solido e della superficie di equilibrio bivariante.

Circa la maniera di apprezzare i risultati sperimentali occorre ripetere qui tutto quello che ho già avuto occasione di far notare a proposito delle leghe ternarie di Fe–Mn–Cu.

La solidificazione delle leghe, come lo mostra la loro struttura di cui sarà fatto parola in seguito, non avviene attraverso a successivi stati di equilibrio. Come è noto, questo succede di frequente nelle leghe binarie, e, naturalmente, con maggior facilità si verifica nelle leghe ternarie e quaternarie, dove il fenomeno di diffusione che deve portare ad avere come corpo di fondo un cristallo omogeneo è molto più complesso. La mancanza di omogeneità nel corpo di fondo in equilibrio con la massa fusa devia il cammino di questa da quello di seconda specie dianzi descritto, in maniera che le temperature critiche che si ricavano dalle curve di raffreddamento — ad eccezione naturalmente di quelle iniziali di solidificazione — non corrispondono a veri stati di equilibrio. E questo vale sopratutto per i miscugli che solidificando arrivano sulla superficie di equilibrio bivariante, dove il solido depostosi nel primo periodo di solidificazione

Ni

1400

1300

1200

1500

1500

Fe

Cu

FIG. 2a

Ni 90%

1300

1200

1100

1000

1400

Fe 90%

Cu 90%

FIG. 2b

Ni

1500

1200

1500

Cu

Fe

Fig. 29

Ni 90%

1300

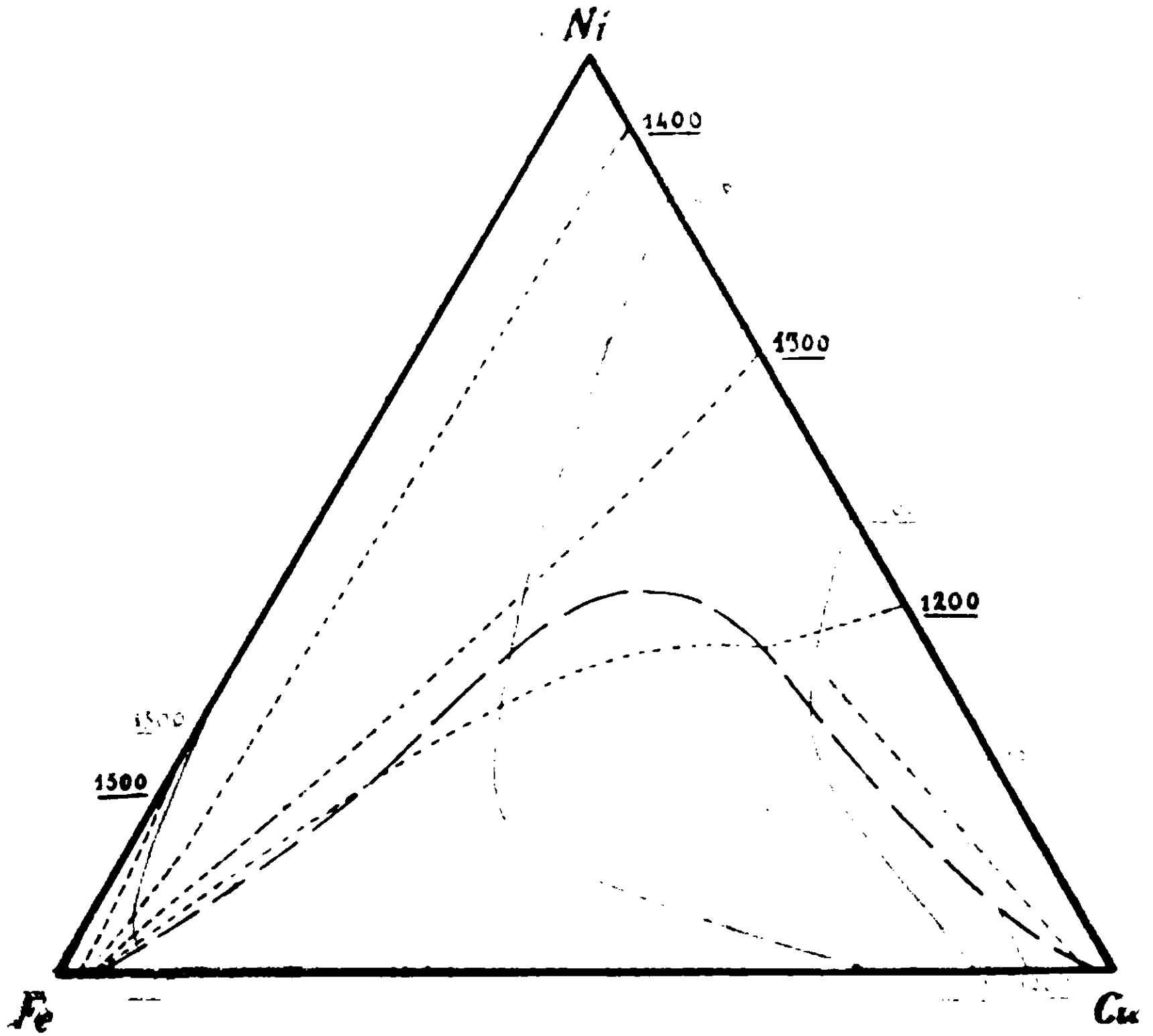
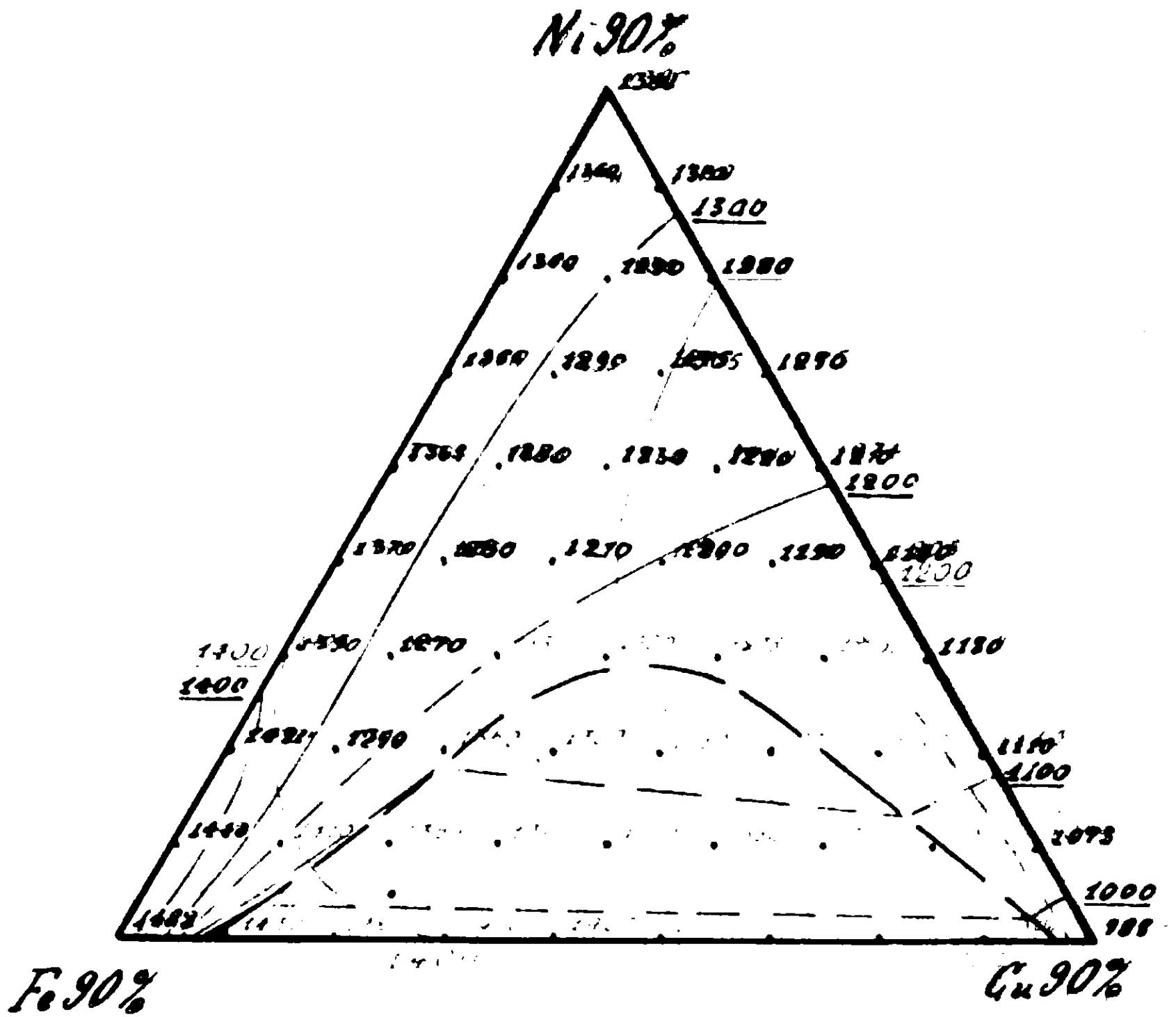
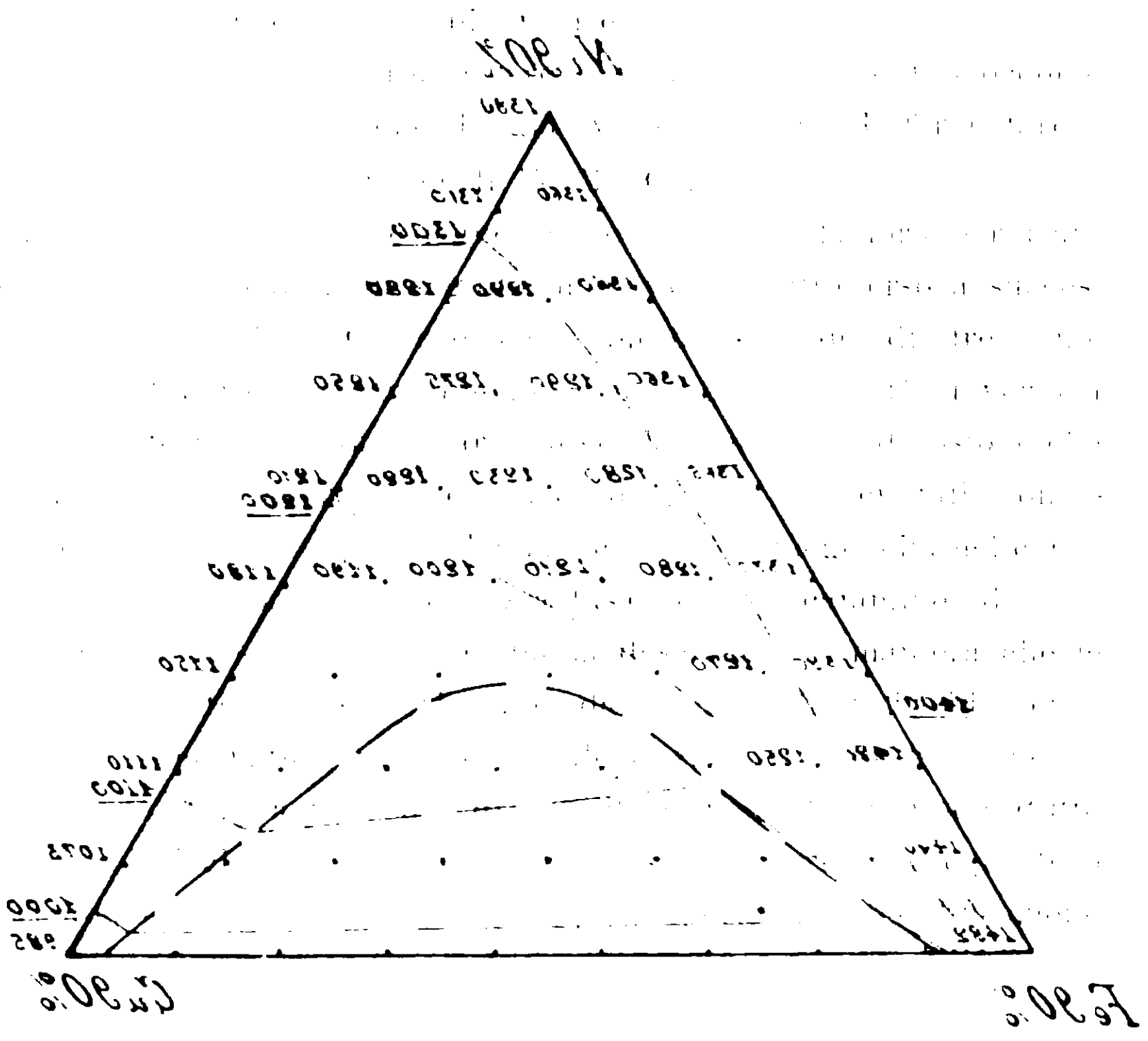
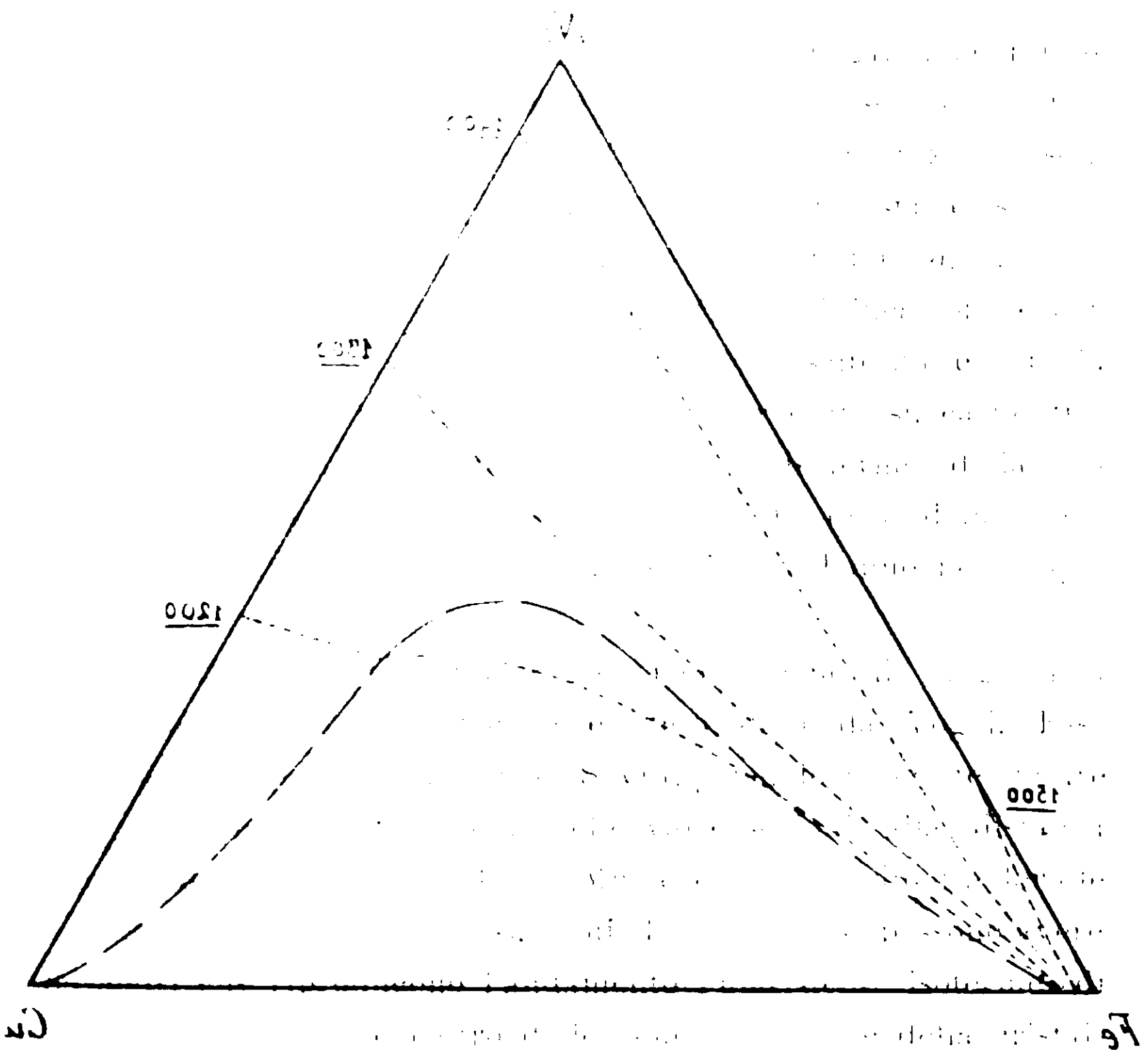
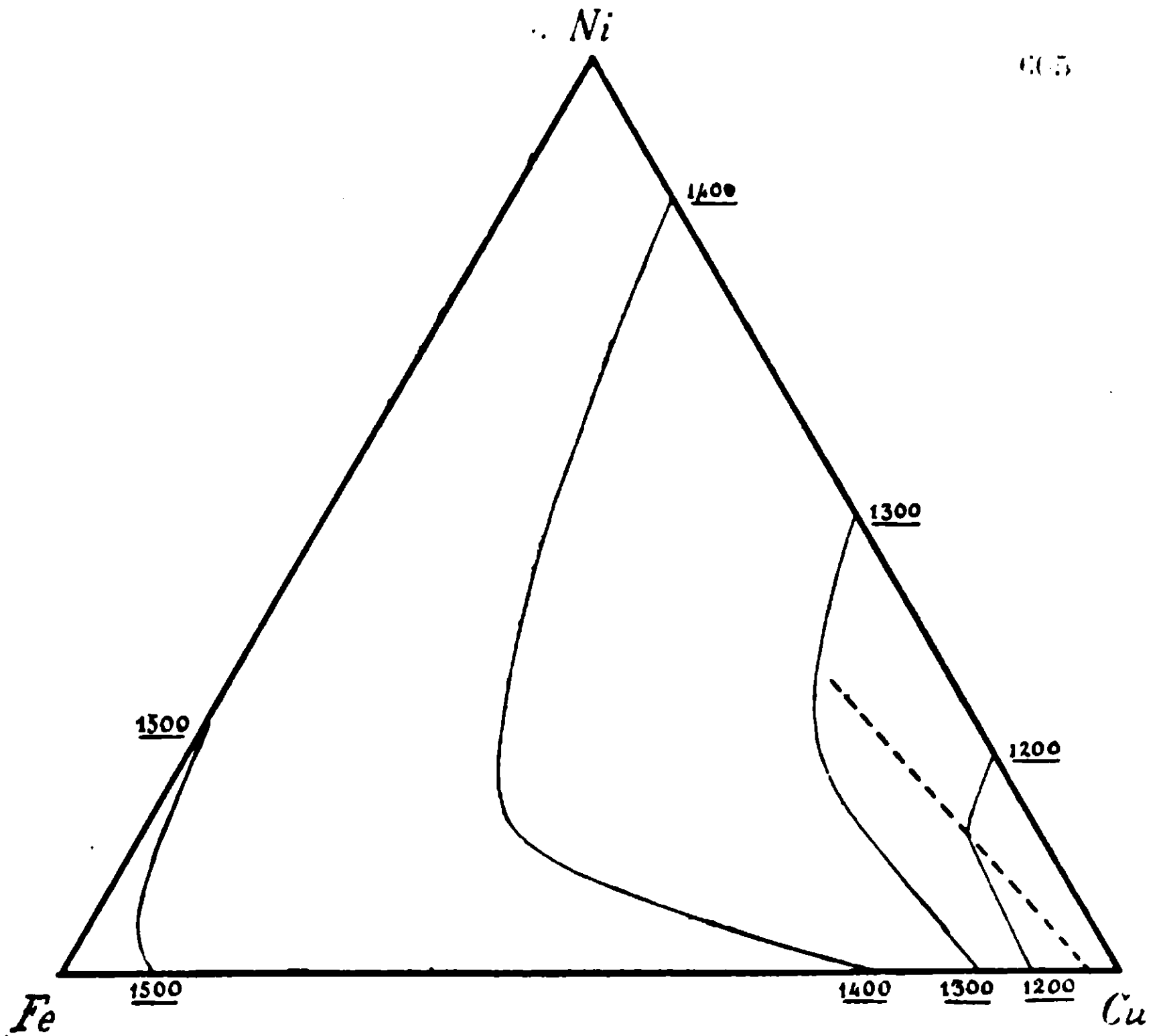
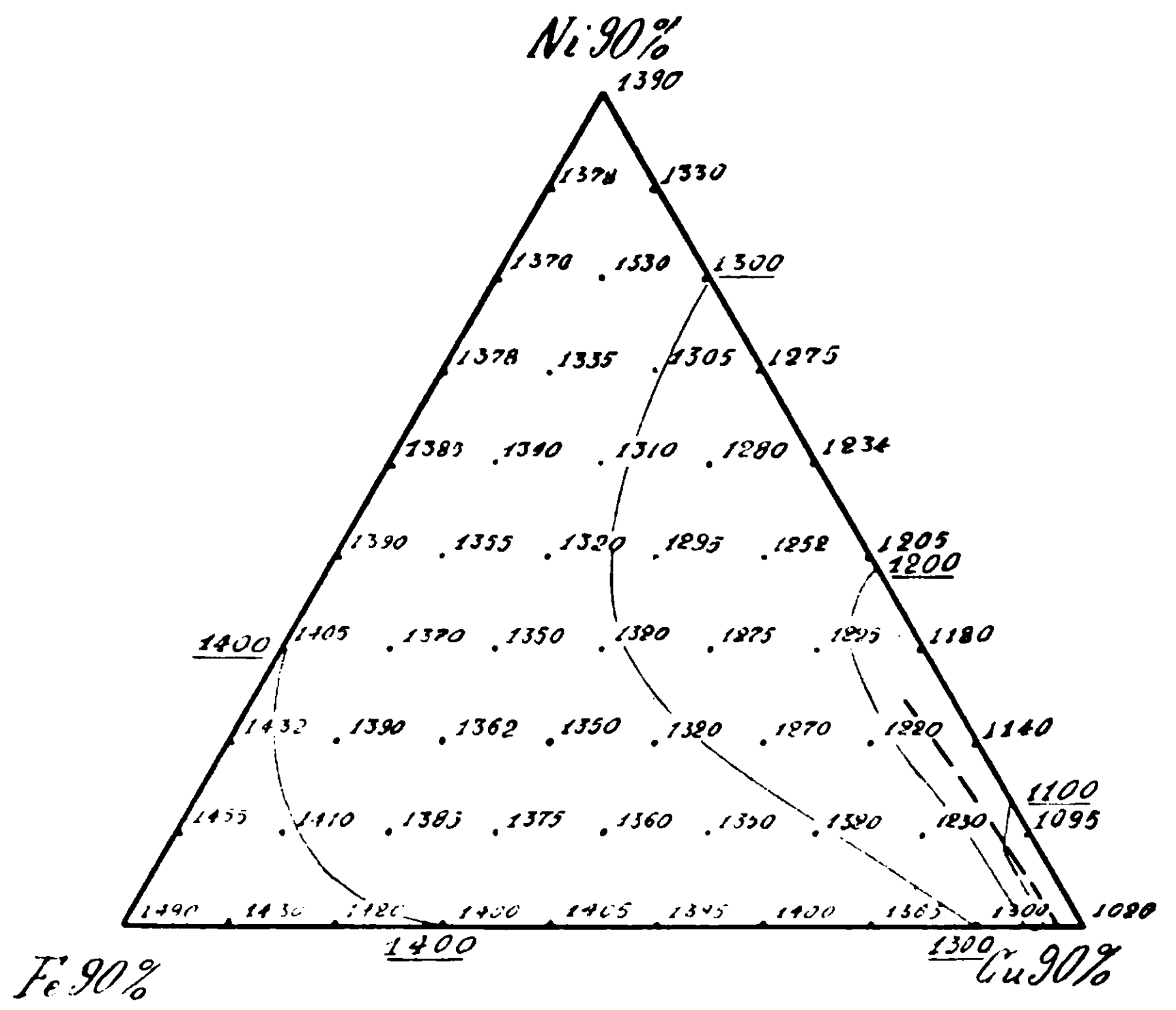
1200

1400

1000

Cu 90%

Fe 90%

Fig. 30

del miscuglio dovrebbe reagire col liquido per dare origine ad un nuovo solido. Questo nuovo solido che si origina avvolge e sottrae il solido primitivo alla reazione col liquido, per modo che questo abbandona la superficie di equilibrio bivariante prima di quel che dovrebbe.

Ne risulta che i secondi gomiti corrispondenti all'inizio della formazione del nuovo solido corrispondono in genere a temperature tanto più basse delle reali di equilibrio quanto più lungo è il cammino percorso dal liquido nel solidificare prima di arrivare sulla superficie di equilibrio bivariante, e che gli altri gomiti dovuti ad aumento di velocità di raffreddamento quando il liquido abbandona la superficie di equilibrio bivariante e quando termina di solidificare corrispondono anche meno a stati di equilibrio.

Da tutto questo segue che non è possibile servirsi di questi dati per descrivere la superficie di lacuna e la superficie di equilibrio bivariante.

A prima vista potrebbe credersi che maggiore speranza di successo dovrebbe aversi ricorrendo a ricotture delle leghe: ogni lega fuori la superficie di lacuna, ricotta per un tempo sufficiente, a una temperatura di un centinaio di gradi inferiore a quella finale di solidificazione, dovrebbe assumere una struttura omogenea, mentre una lega compresa nella superficie di lacuna, comunque a lungo ricotta, dovrebbe rimanere eterogenea. Però, anche a proposito delle leghe ternarie di Fe–Mn–Cu, ho mostrato quali notevoli difficoltà si oppongono alla riuscita di queste esperienze, difficoltà che, naturalmente, qui sono anche più accresciute dalla maggiore complessità di composizione della lega, e quindi dei fenomeni di solidificazione.

Per queste ragioni ho creduto inutile istituire delle esperienze dirette a stabilire i limiti della superficie di lacuna nello spazio interno del tetraedro, e le intersezioni dei piani sezione paralleli alla base del tetraedro con la superficie di lacuna le ho segnate quali esse sarebbero immaginando la superficie di lacuna della forma che risulterebbe congiungendo senz'altro le due linee di lacuna sulle due facce del tetraedro Fe–Mn–Cu e Fe–Ni–Cu.

Se si pensa alla regolarità dei fenomeni osservati, per cui le isoterme di inizio e di fine della solidificazione nelle diverse sezioni del tetraedro appaiono come continuazione di quelle dei sistemi ternari limiti, si può ben dire che i limiti della

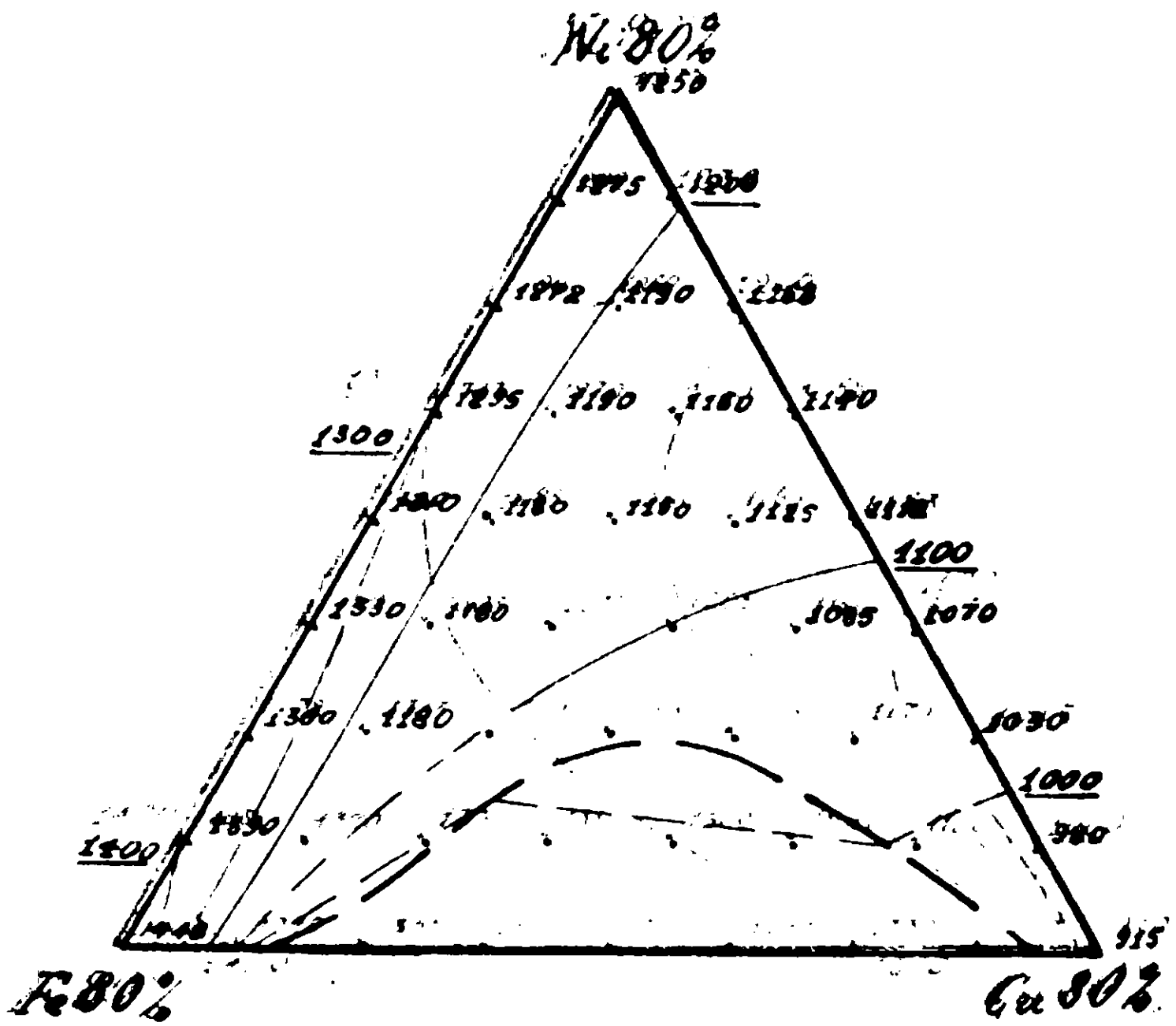



Fig. 4*a*

Fig. 5*a*

Cu 80 %

Fe 80 %

Ni 70 %

Cu 70 %

Fe 70 %

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Ni 60%

Cu 60% — Fe 60%

FIG. 6a

Ni 50%

Cu 50% — Fe 50%

FIG. 7a

Ni 40%

Cu 40% — Fe 40%

FIG. 8a

Ni 30%

Cu 30% — Fe 30%

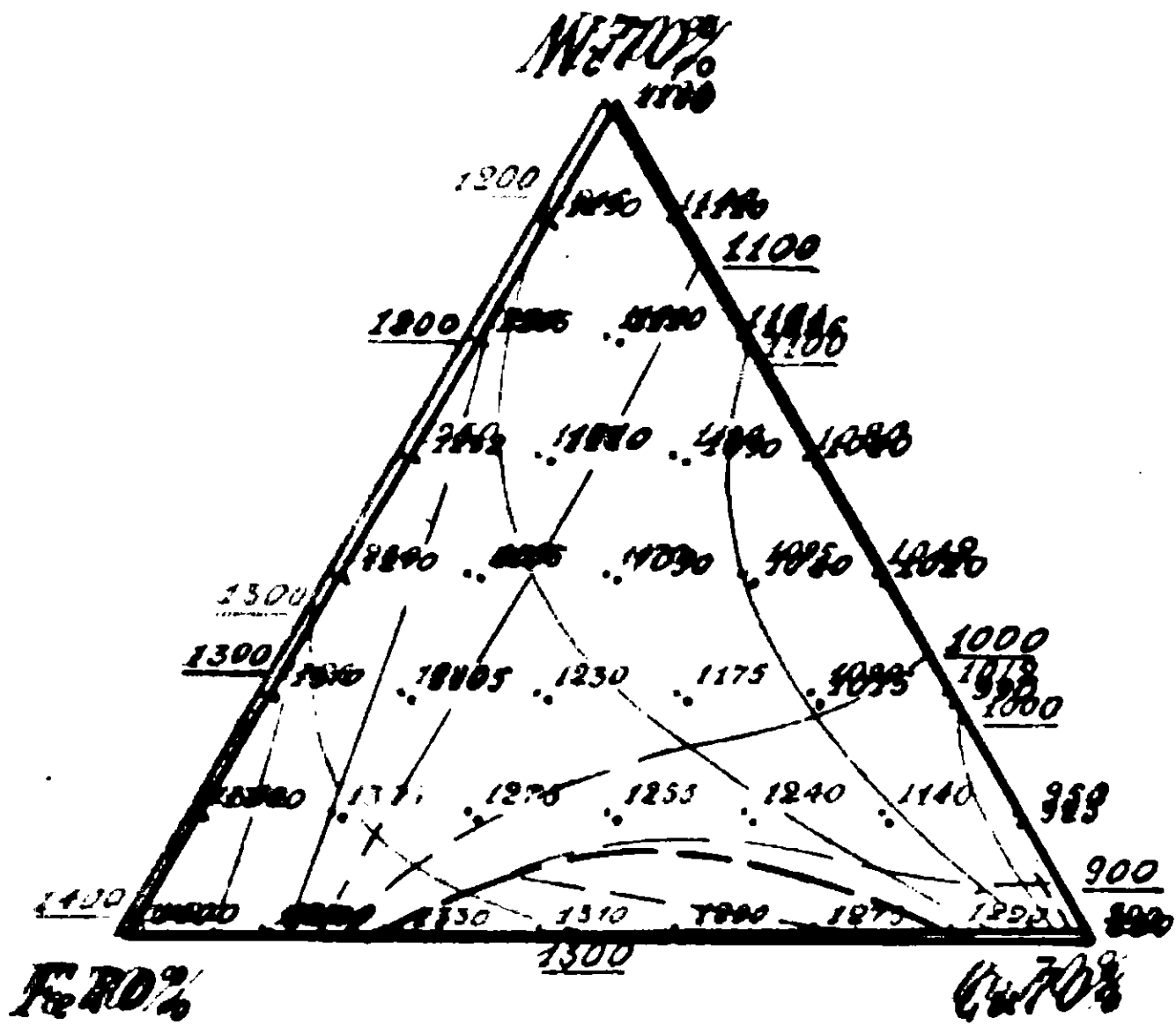
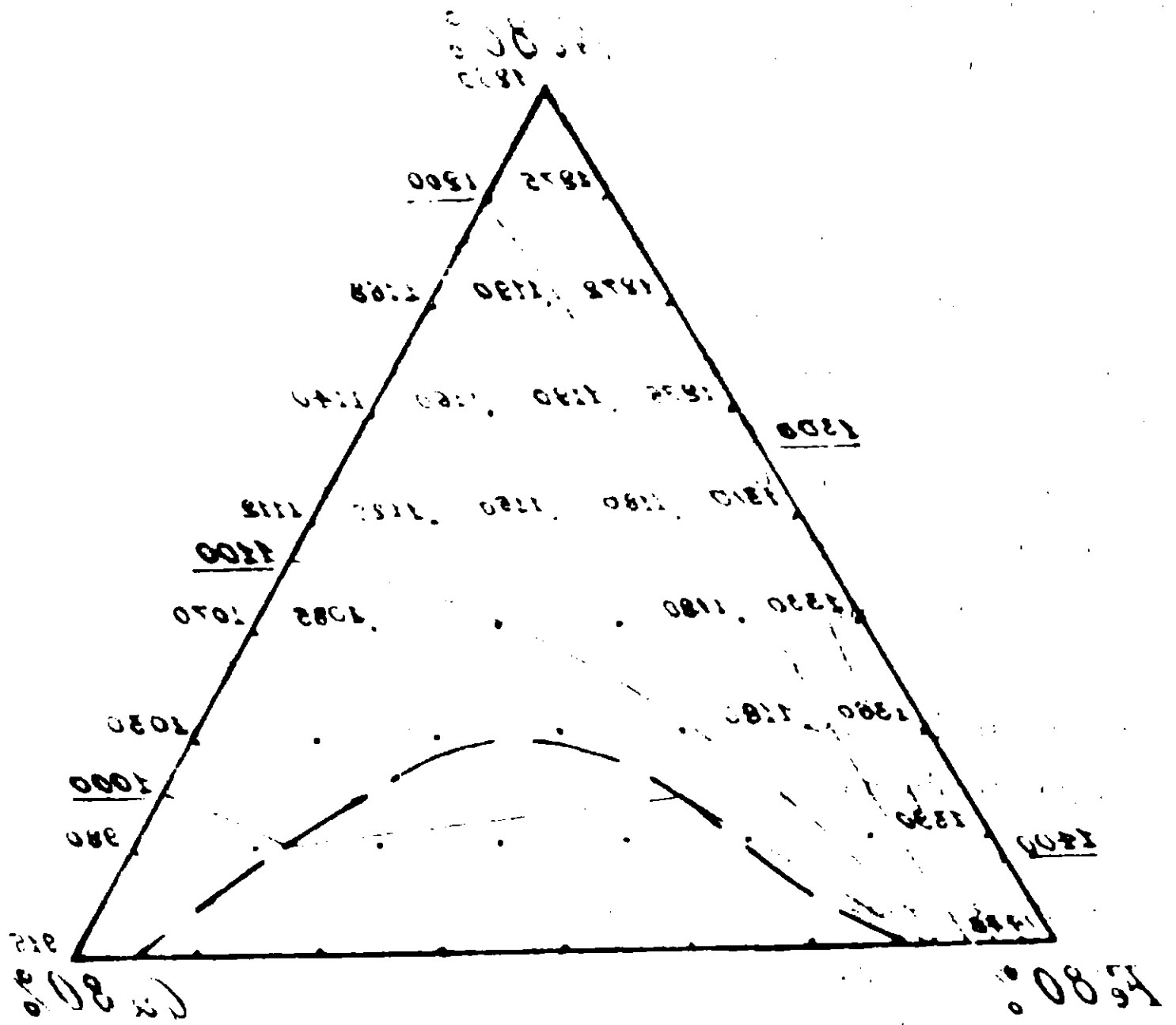
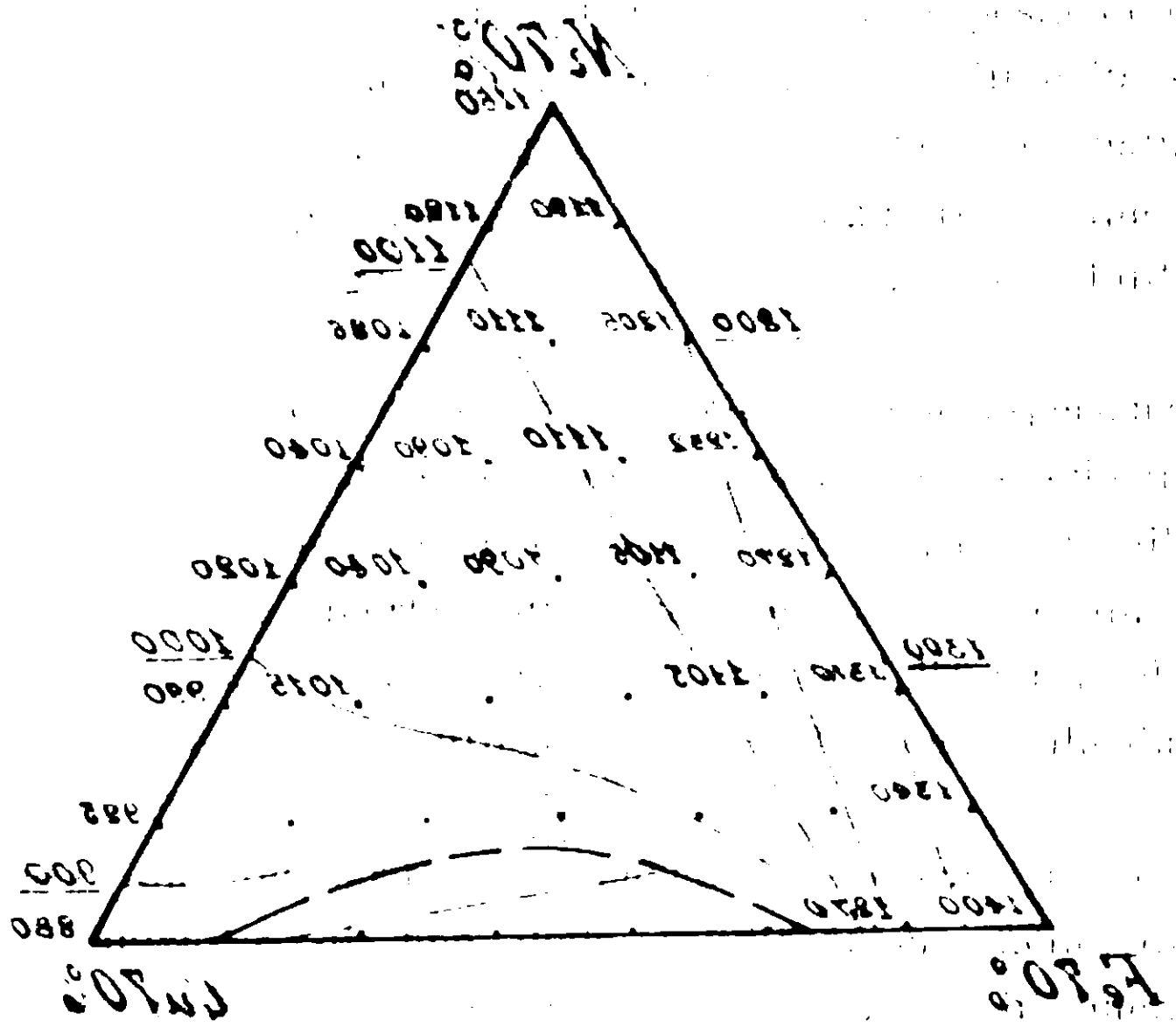
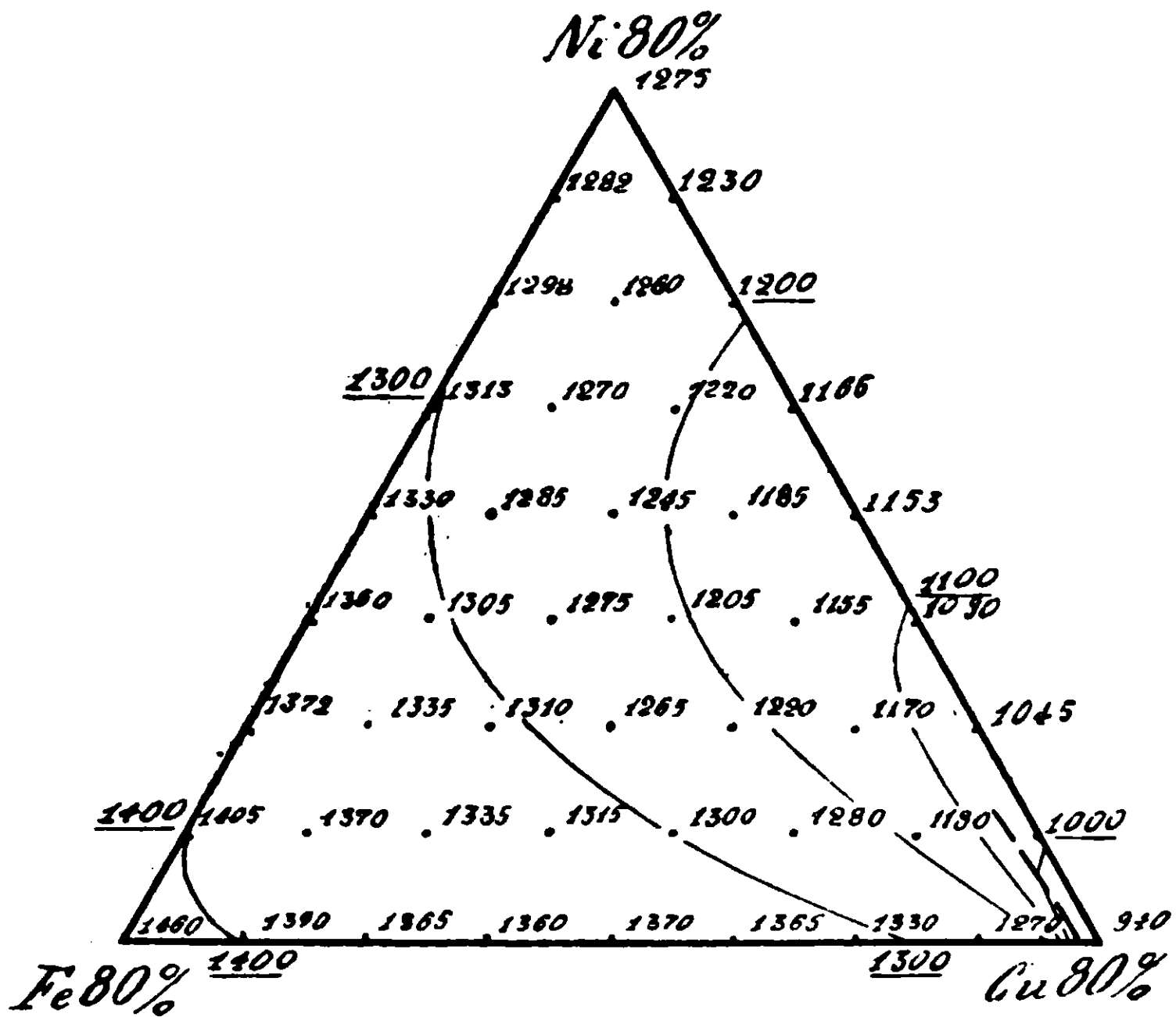
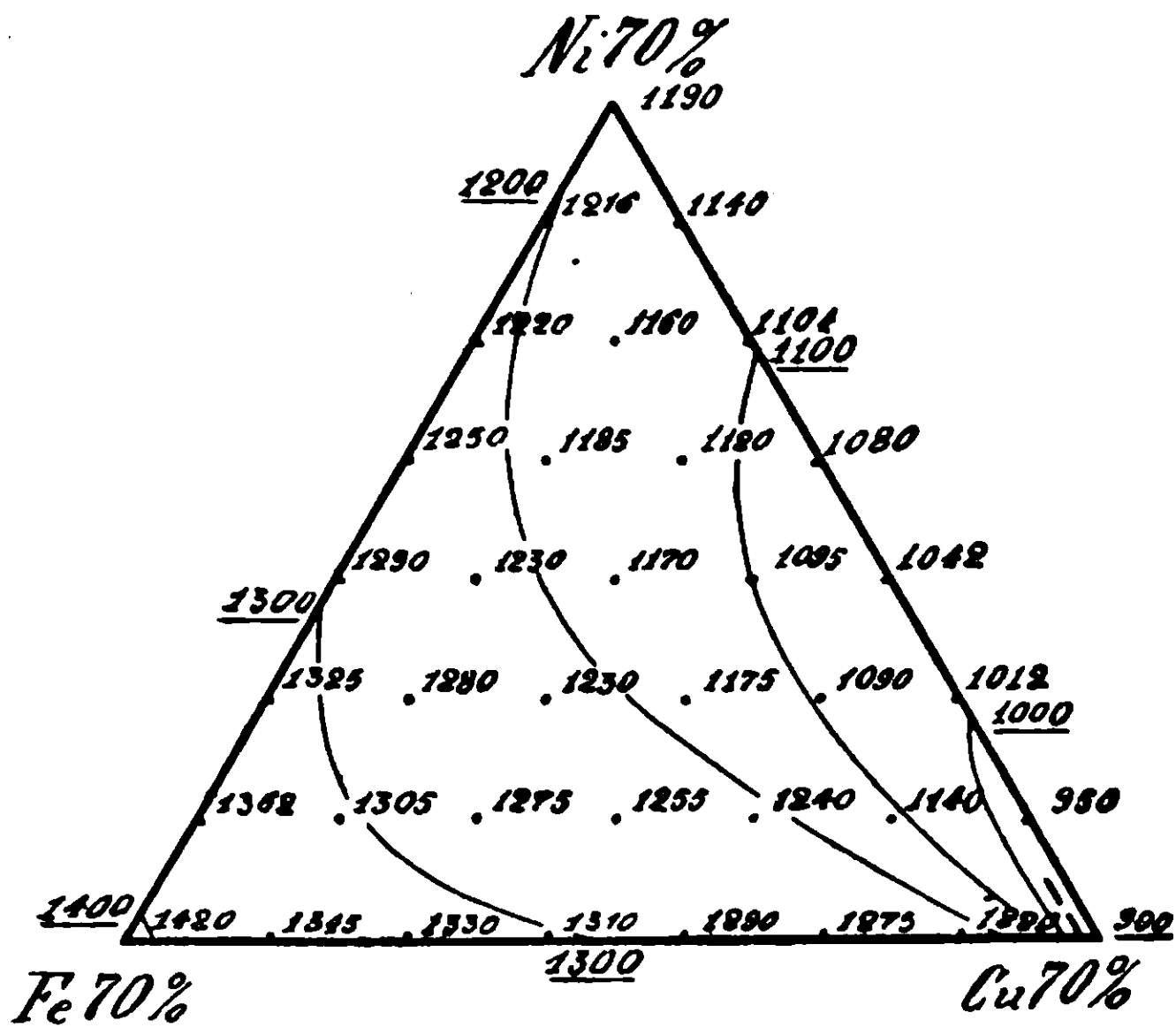
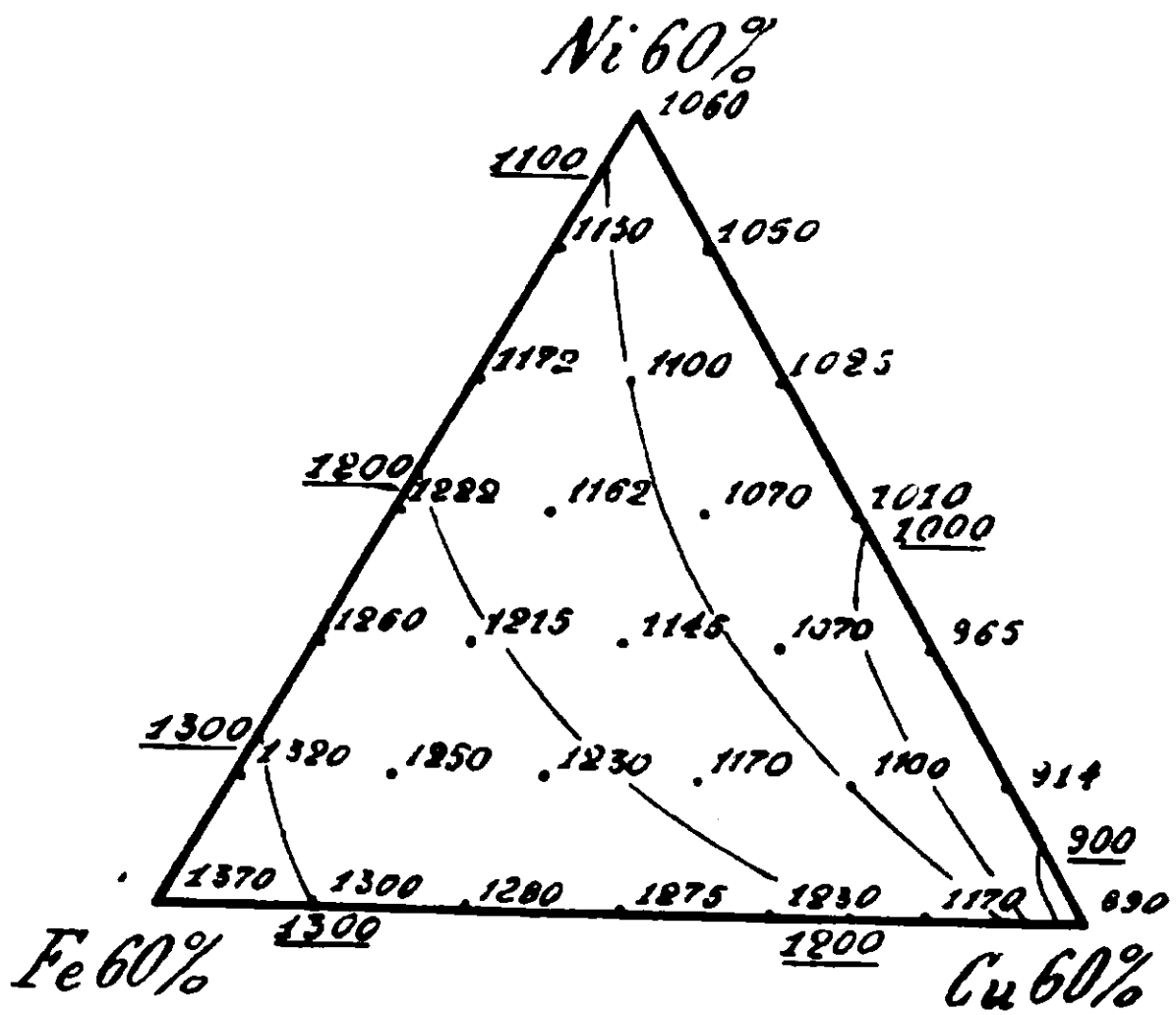
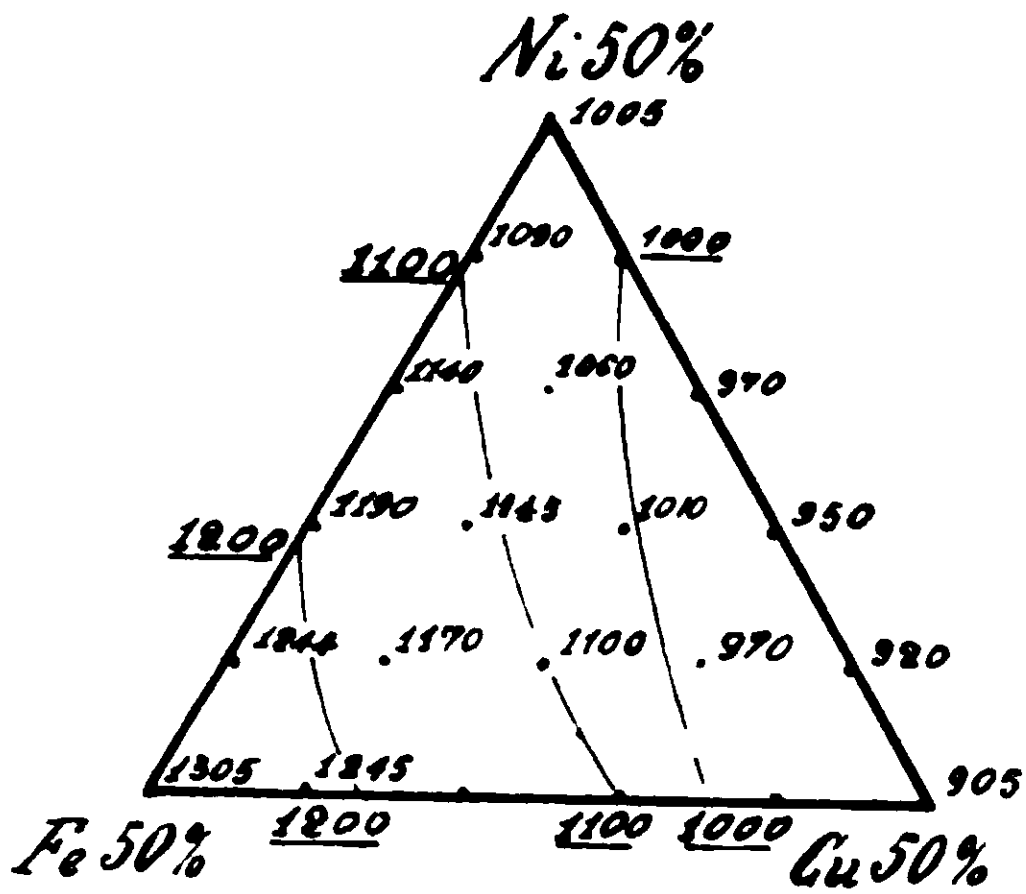
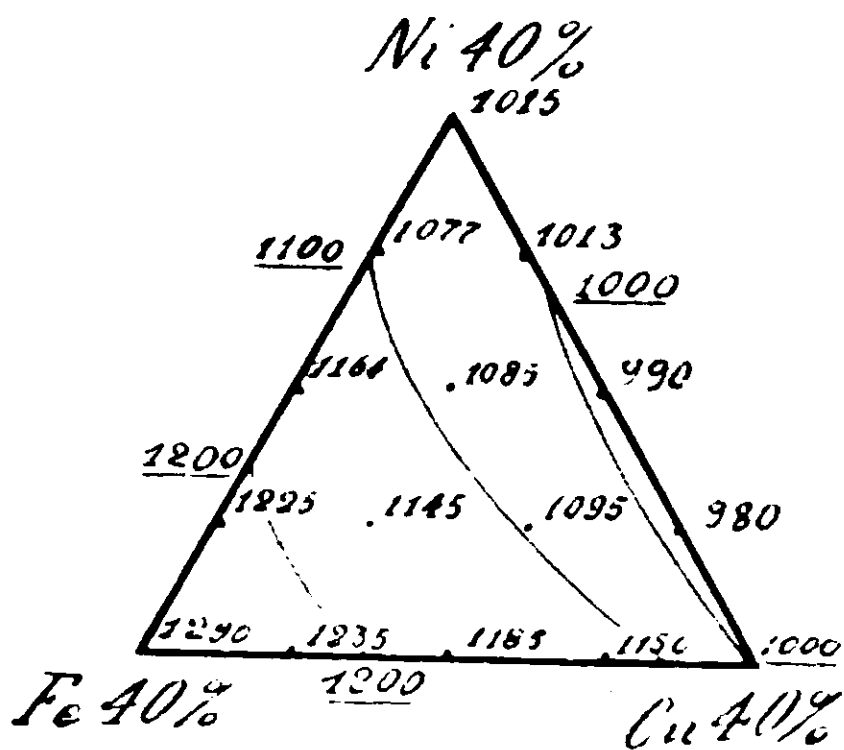
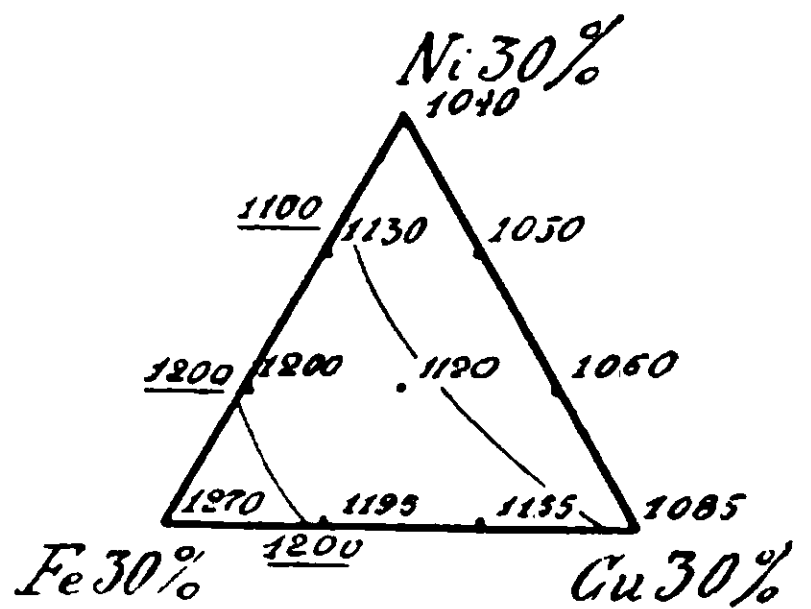
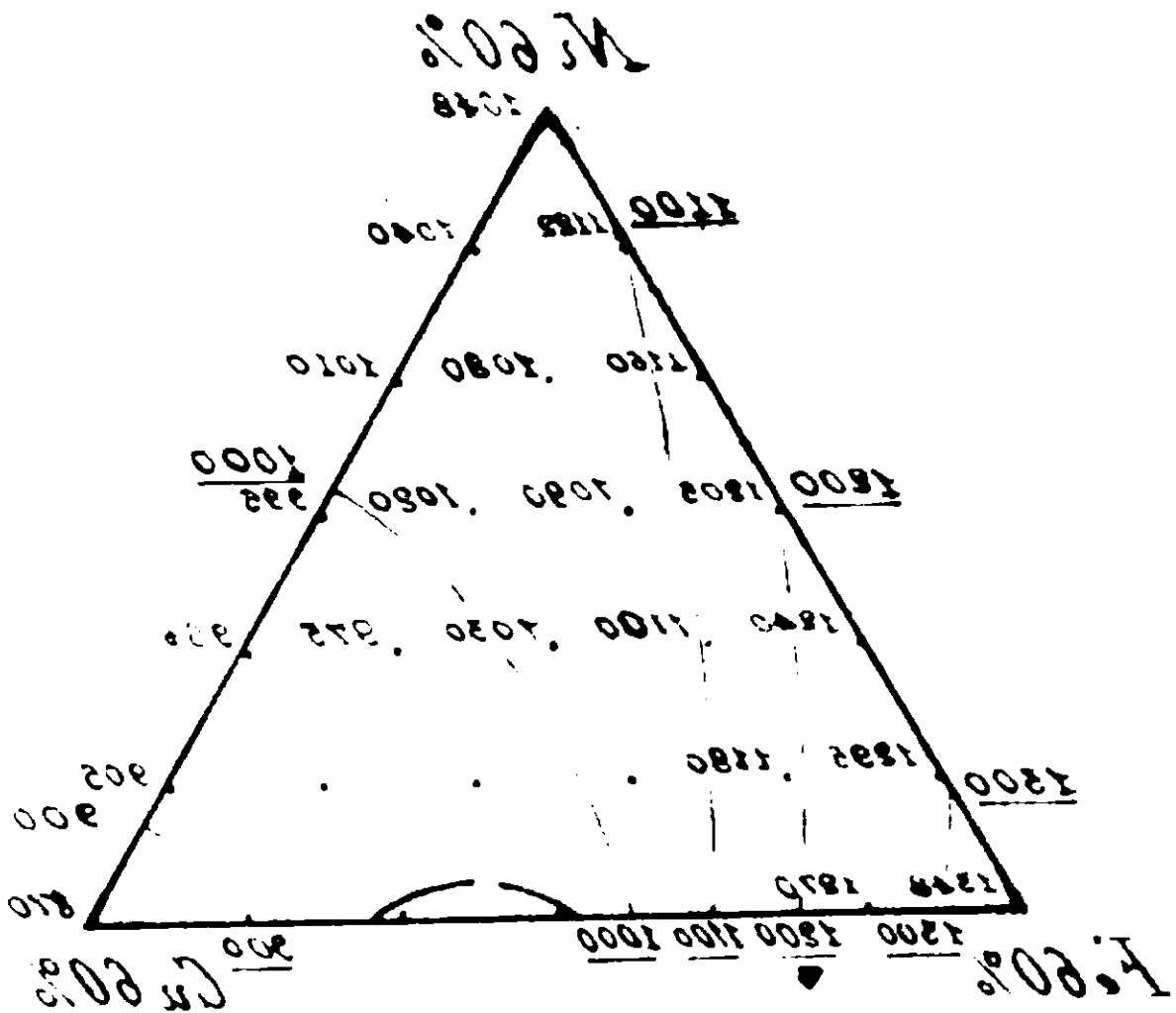
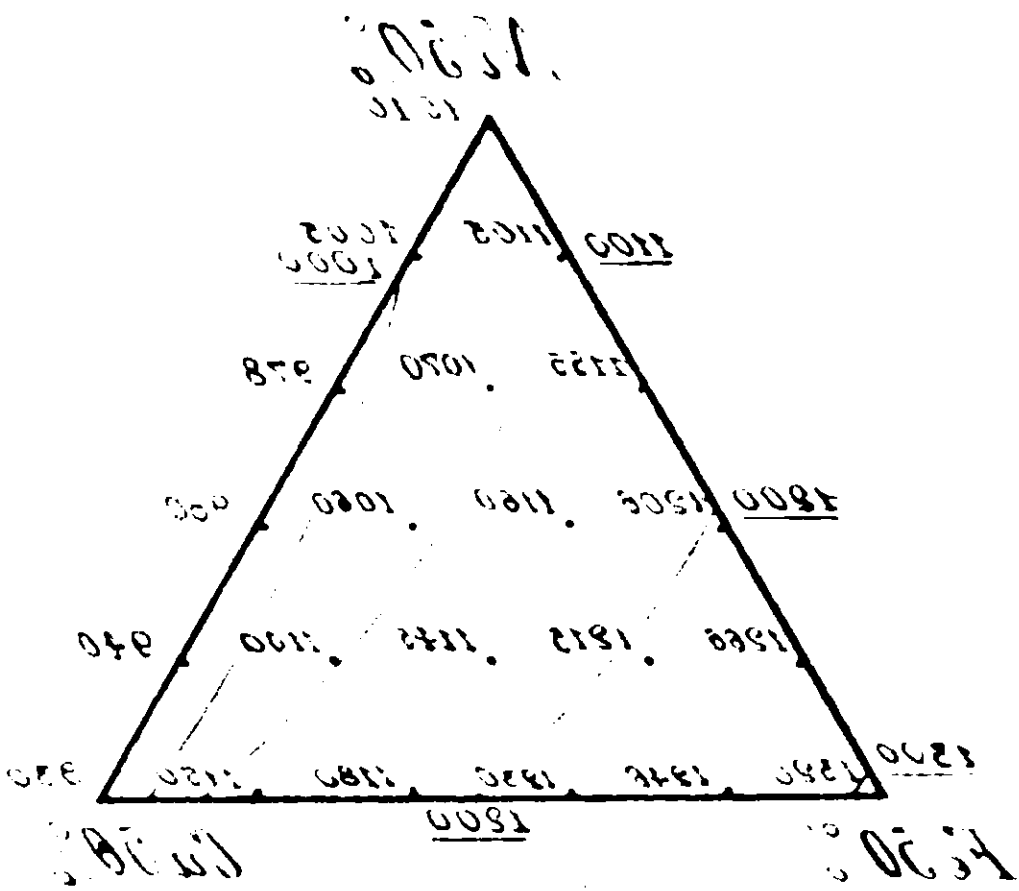
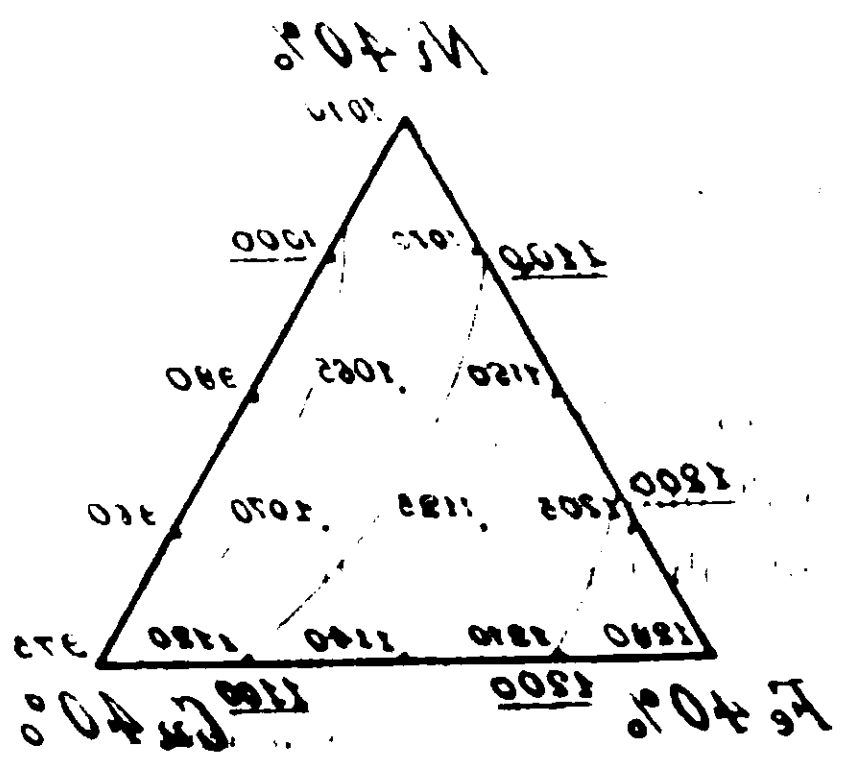
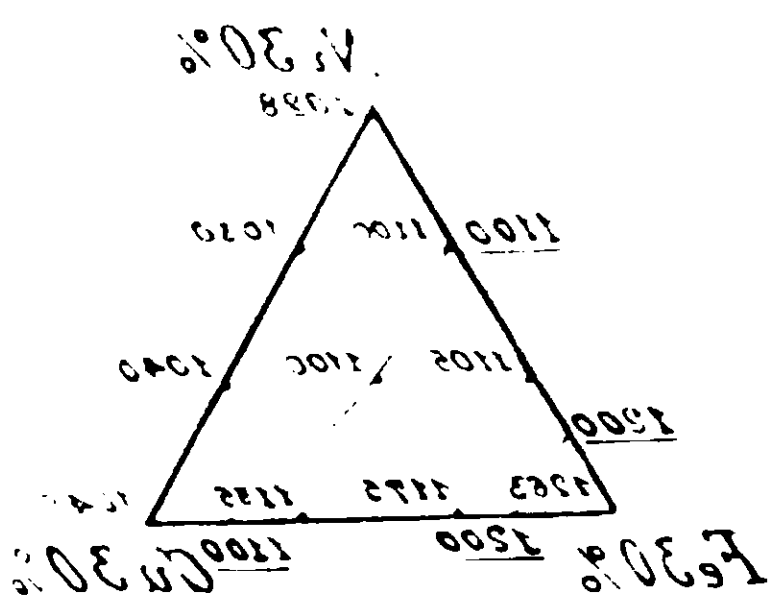
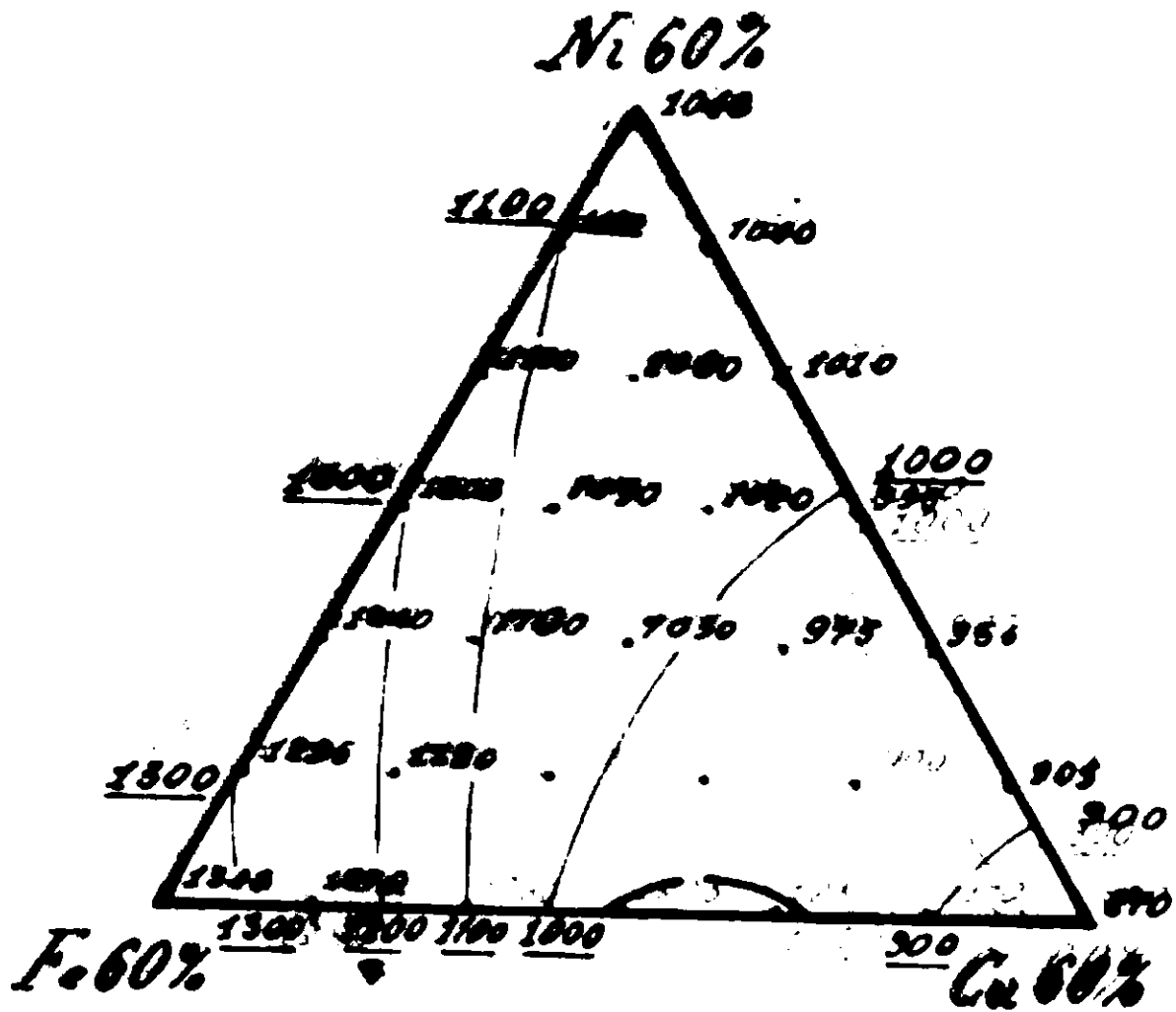



FIG. 9a

FIG. 6*a*

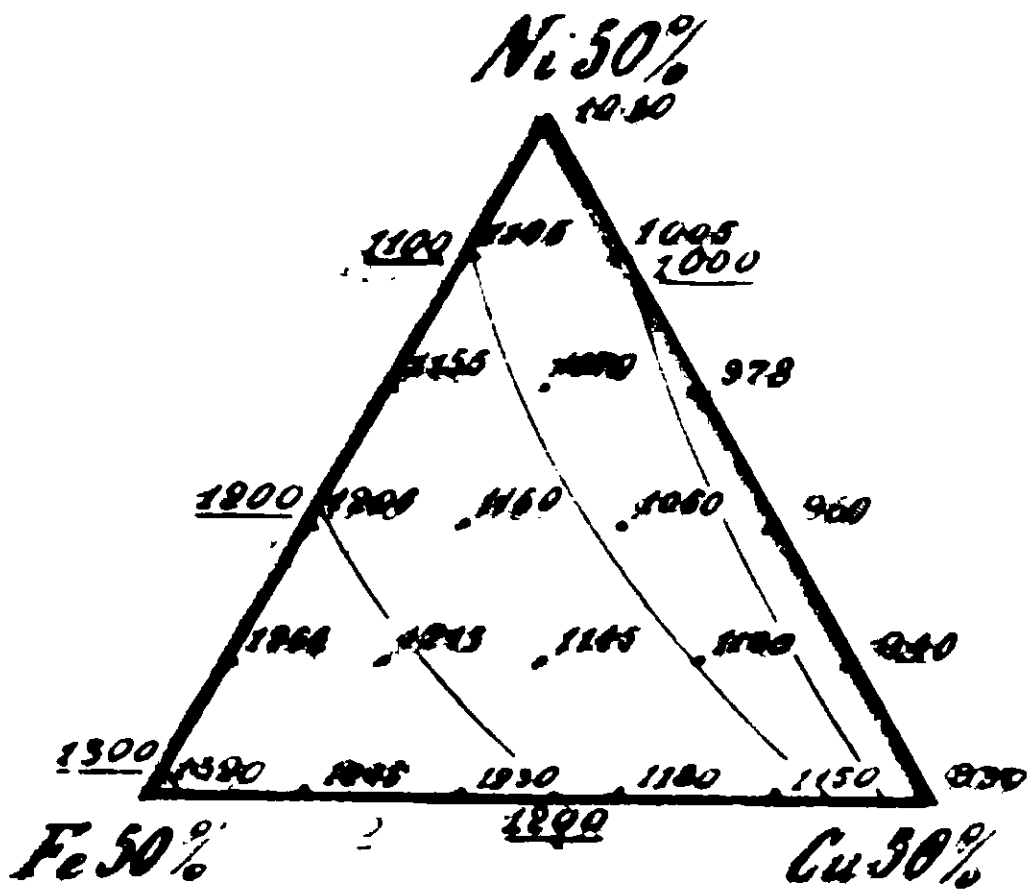



FIG. 7*a*

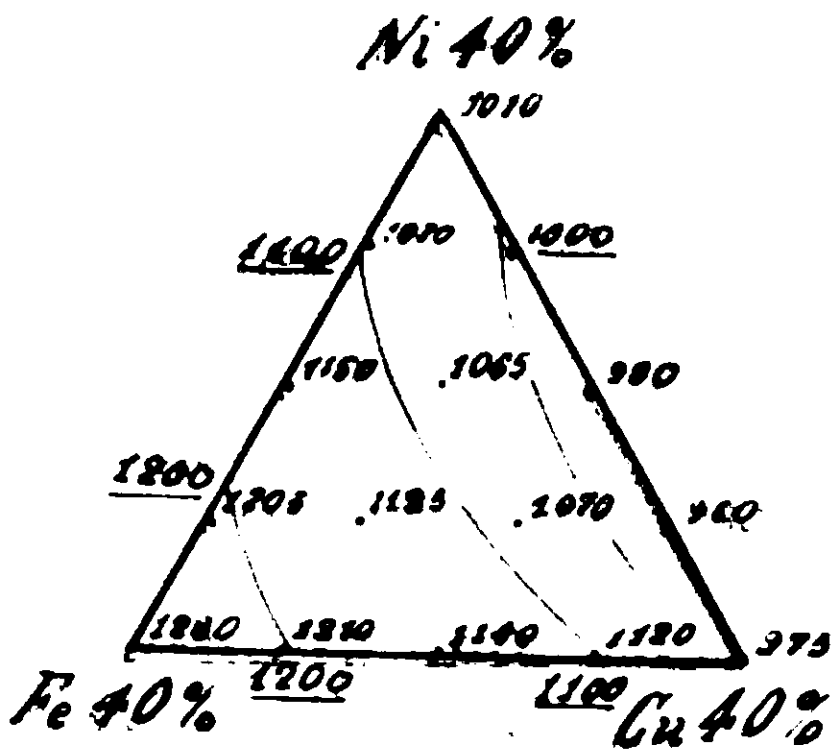



FIG. 8*a*

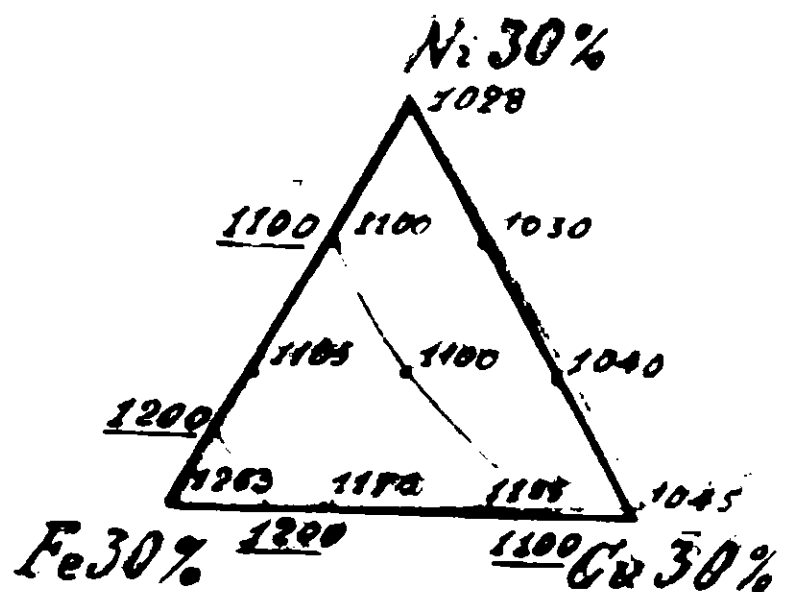



FIG. 9*a*

superficie di lacuna così disegnati ben poco possono differire dai reali. In altri termini si può asserire che l'incertezza della posizione della superficie di lacuna non è superiore all'incertezza con cui le lunghe esperienze dirette hanno permesso di disegnare a Vogel la linea di lacuna del sistema Fe-Ni-Cu, e a me quella del sistema Fe-Mn-Cu.

Per la superficie di equilibrio bivariante non si ha nessun criterio su cui fondarsi per stabilirne con precisione la posizione, allo stesso modo che nessun mezzo si era avuto per stabilire la posizione delle linee univarianti di equilibrio in Fe-Ni-Cu e Fe-Mn-Cu. E del resto questo non può recare maraviglia quando si pensi che nella serie Fe-Cu il punto invariante di trasformazione corrisponde a una concentrazione in Fe di circa il 3 %, e a concentrazioni così piccole qualunque deduzione sicura va oltre i limiti di esattezza del metodo di ricerca. Perciò sui diversi diagrammi le intersezioni di questa superficie di equibrio bivariante con i piani sezione sono segnate quali esse sarebbero se essa superficie avesse la forma e la posizione della superficie che si ottiene congiungendo senz'altro le due linee di equilibrio univariante quali esse erano state approssimativamente date nei due diagrammi di Fe-Ni-Cu, e Fe-Mn-Cu.

***

La struttura di queste leghe sostanzialmente è quella che si può prevedere dalle leghe ternarie limiti, delle quali ho riportato numerose microfotografie nei lavori precedenti sulle leghe di Fe-Ni-Mn, Fe-Mn-Cu, Ni-Mn-Cu.

Nella tavola I riporto perciò solo alcune microfotografie delle leghe con strutture fra le più caratteristiche che ho osservate.

L'attacco è stato fatto con soluzione cloridrica di cloruro ferrico e l'ingrandimento è sempre di 85 diametri. Le parti meno attaccate e che si vedono in chiaro nelle figure sono soluzione solida ricca di ferro e di nichel, le più attaccate sono soluzione solida ricca di manganese e di rame.

Il numero a sinistra sotto le figure è il numero d'ordine delle leghe. Tenendo presente la composizione di queste ci si può fare un'idea della struttura che hanno le leghe dei diversi spazi del tetraedro.

Roma - Istituto Chimico della R. Università.

Ricerche sopra i calcari da cemento di Santa Marinella.

Nota di N. PARRAVANO.

Le roccie che concorrono a formare i terreni montuosi a Sud di Civitavecchia sono rappresentate quasi esclusivamente da strati di calcari argillosi più o meno inclinati verso il mare.

Questi calcari hanno una estensione notevole: a nord si trovano fin oltre Civitavecchia, a sud raggiungono il fosso Eri per ricomparire poi a lato dei travertini antichi di S. Severa al fosso del Marchese, e lateralmente, da una parte si inoltrano nel mare e dall'altra giungono fino alle basi dei monti della Tolfa.

Gli strati sono costituiti di calcare argilloso compatto, grigio, alternato con calcare quasi bianco, schisti argillosi e calcari siliceo-argillosi simili ad arenarie. Vi si trovano numerose linee di frattura e di scorrimento spesso riempite di spato calcare ben cristallizzato.

Il più frequente è il calcare argilloso: è compatto, di grana finissima, ha frattura concoide. Generalmente esso è colorato in bigio palombino, ma qua e là assume colorazioni verdi e giallo rossastre e questa varietà di colore in qualche punto è tale da ricordare le *paesine*.

Gli strati di argille sono abbastanza frequenti; però più che di strati essi hanno l'aspetto di grosse lenti inserite nei calcari. All'aria queste argille, che i cavatori chiamano *calestro*, diventano friabili, e assumono quasi l'aspetto di schisti. Talora, sgretolandosi, formano dei ciottoli ovoidali che, spezzati, mostrano una struttura concentrica, come se intorno ad un nucleo primitivo si fossero venute depositando uniformemente sempre nuove quantità di argilla.

Le argille che mostrano questa struttura differiscono per il colore da quelle schistose: queste sono grigio-bluastre, quelle giallo-rossastre.

I calcari bianchi sono compattissimi. Essi non presentano più la frattura concoide dei calcari argillosi sovrastanti e sottostanti, e differiscono da questi per la composizione chimica.

In ultimo si trovano gli strati argillosi siliceo-calcari. Anche questi sono abbastanza compatti, e ve ne è a grana grossa (simili ad arenarie) e a grana sottile (macigno e selcio).

Per lo più sono colorati in bigio palombino come i calcari argillosi.

Nè nei calcari, nè nelle argille si è potuto riscontrare un qualsiasi fossile da cui dedurre l'età geologica di detti strati. Le numerose osservazioni fatte sul luogo portano però alle stesse conclusioni del Meli (¹) e del de Stefani (²), e cioè che i calcari in questione debbono considerarsi come appartenenti all'Eocene superiore, mentre il Ponzi (³) concludeva che appartenessero al Cretaceo.

Nelle cave di calcare a S. Marinella, presso la fabbrica di cemento dei fratelli Cerrano, si possono osservare agevolmente tutti gli strati sopra descritti. In questo punto essi mostrano molto netta l'alternanza: sopra banchi molto potenti di macigno riposa uno strato della potenza di circa 15 metri di calcare argilloso bigio-palombino; superiormente a questo strato si trovano le argille, i calcari bianchi, e quindi di nuovo i calcari siliceo-argillosi.

Intorno a questi calcari ho eseguito una serie di ricerche intese a stabilire l'utilizzabilità come materia prima per la fabbricazione del cemento Portland. Di queste ricerche dò qui un riassunto.

Per prima cosa occorreva naturalmente stabilire quale è la composizione chimica dei diversi banchi, e se questa si mantiene o no la stessa nei diversi strati di uno stesso banco.

Nelle tabelle che seguono seno riportati i risultati di alcune delle analisi eseguite. I metodi analitici adoperati sono i soliti di cui ci si serve in questo genere di ricerche (⁴).

Nelle tabelle I e II sono riportate le composizioni di due filoni di calcari argillosi, che, come vedremo, sono fra quelli che meglio si prestano alla preparazione del cemento: nella I sono contenute le composizioni del banco che si trova nella località detta *Castrica,* e nella II quelle di un altro banco nella località detta *Fornacetta.* Di ogni banco sono riportate sei analisi, due dello strato superiore, due del medio e due dell'inferiore. Le due analisi di ogni strato si rife-

(¹) Note geologiche sui dintorni di Civitavecchia. Memorie Acc. Lincei [3] V *125* (1879-1880).

(²) I terreni terziari della provincia di Roma. Rend. Acc. Lincei [5] *11* (1902) 508.

(³) Memorie Acc. Lincei [3] I 875 (1876-1877).

(⁴) Vedi a questo proposito l'eccellente « Laboratoriumsbuch f. die Zementindustrie » di v. Arlt-Knapp, Halle a. S. (1910).

riscono a due campioni presi alla distanza di circa 100 metri l'uno dall'altro.

Nella tabella III sono riportate le composizioni degli strati superiore, medio ed inferiore di un altro banco che si trova pure nella località *Fornacetta* e dal quale, come vedremo, si può avere un prodotto di natura diversa da quella degli altri due banchi sopra indicati.

Nella tabella IV sono riportate due analisi di un calcare poco argilloso della località *Rimessini*, e nella V due di un banco di arenaria.

Nella tabella VI sono riportate le composizioni di due strati di argilla.

TABELLA I.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Perdita al fuoco	Non dosati
Strato super.	15,90	5,02	2,50	40,85	0,17	35,20	0,36
» medio	16,72	5,55	2,71	40,14	0,12	34,45	0,31
» infer.	15,90	5,00	2,81	40,62	0,21	34,80	0,66
Strato super.	15,14	6,16	2,27	41,10	0,08	34,57	0,68
» medio	14,98	6,42	1,94	41,32	0,13	34,81	0,40
» infer.	16,44	6,53	1,80	39,94	0,20	34,35	0,74

TABELLA 11.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Perdita al fuoco	Non dosati
Strato super.	11,29	4,32	1,74	45,85	0,15	36,24	0,41
» medio	12,60	4,23	1,85	44,27	0,11	36,32	0,62
» infer.	11,25	2,73	2,54	46,02	0,38	36,37	0,71
Strato super.	11,93	3,77	2,38	45,04	0,35	36,42	0,11
» medio	10,85	4,40	1,75	44,59	0,14	37,62	0,65
» infer.	10,05	2,51	2,08	47,14	0,17	37,44	0,61

TABELLA III.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Perdita al fuoco	Non dosati
Strato super.	4,14	2,24	0,31	51,62	tracce	41,46	0,18
» infer.	5,72	1,85	0,83	49,72	0,11	40,86	0,94

TABELLA IV.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Perdita al fuoco	Non dosati
Strato super.	24,33	9,26	4,67	31,94	0,11	29,05	0,64
» medio	25,12	8,42	4,35	31,53	0,09	29,68	0,81
» infer.	24,81	8,92	4,95	31,22	0,17	29,45	0,48

TABELLA V.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Perdita al fuoco	Non dosati
Strato super.	18,50	11,12	2,72	35,69	0,10	31,66	0,20
» infer.	17,20	11,82	3,41	37,24	0,17	29,58	0,58

TABELLA VI.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Perdita al fuoco	Non dosati
Strato super.	54,94	24,83	6,79	1,96	0,55	10,05	0,89
» infer.	55,77	24,12	7,04	1,43	0,32	10,57	0,85
Strato super.	55,81	24,83	6,34	0,89	0,36	11,38	1,13
» infer.	56,04	24,42	5,94	1,37	0,53	10,12	1,28

Il materiale di cui è riportata la composizione nelle tabelle I e II è quello di cui la fabbrica di cementi dei fratelli Cerrano si serve per la preparazione del cemento Portland artificiale che essa mette in commercio.

Per provare l'utilizzabilità degli altri materiali sopra indicati per la preparazione del Portland ho eseguito con essi una serie di prove di cui qui riassumo i risultati.

Correggendo opportunamente le composizioni dei calcari, ho preparato, per ogni tipo di essi, tre miscugli, uno di modulo idraulico basso (1,8) (secondo Michaelis), uno medio (2,0) e uno alto (2,2).

Le materie grezze venivano prima triturate fino alla finezza ordinaria, cioè fino a lasciare all'incirca il 10 % sullo staccio di 4900 maglie per cm^2; quindi mescolate e impastate con acqua sufficiente a formare una pasta molle e ben plastica. Con questa pasta si sono fatti dei piccoli cubi che venivano messi a seccare.

Ho cotto prima la miscela di modulo medio, e solo se questa non ha dato un risultato soddisfacente ho cotto una delle altre due o tutte e due.

Le prove di cottura sono state fatte in un piccolo forno in muratura nei locali della fabbrica Cerrano.

I Klinker ottenuti sono stati prima spezzati e poi polverizzati finemente.

È noto che per avere un prodotto idraulico di buona qualità occorre farlo stagionare più o meno prolungatamente. Questa stagionatura nelle fabbriche si fa in mucchi voluminosi i quali conservano a lungo una temperatura elevata in seguito alle reazioni che avvengono nella massa. Siccome nelle prove che ho fatto, naturalmente, ho operato sopra una massa relativamente piccola, ho evitato un raffreddamento rapido ponendola in un ambiente riscaldato a 80°-90°.

Le prime prove sono state fatte col calcare di cui è riportata l'analisi nella tabella III, impastandolo sia con l'una che con l'altra delle argille di cui la composizione è indicata nella tabella VI. I risultati migliori si sono avuti col miscuglio di modulo 2,2; i saggi fatti con questo cemento e i risultati ottenuti sono riportati qui sotto.

Il cemento fatto stagionare per soli 11 giorni e impastato a consistenza normale induriva ancora rapidamente nel corso di pochi minuti. Allora ho aggiunto quantità differenti di gesso per rallentare la presa. L'aggiunta del 2 % di gesso è bastata a portare il tempo

di presa a circa sei ore. Perciò la presa, dopo aggiunta del 2 % di gesso, è normale.

Deformabilità determinata con gli aghi di Le Chatelier, nulla.

Esso ha presentato le seguenti resistenze:

Età del provino	Pasta normale di cemento puro alla trazione	Malta normale una parte di cemento tre di sabbia	
		alla trazione	alla compressione
7 giorni	39	28	277
28 giorni	52	33	513

Le resistenze ottenute sono notevolmente elevate e oltrepassano di parecchio quelle richieste dalle norme ministeriali; esse oltrepassano persino le resistenze a cui si arriva ordinariamente con i materiali ritenuti più adatti a questa fabbricazione. Questo dimostra ancora una volta come sia possibile avere risultati ottimi quando le operazioni di cottura e di stagionatura siano condotte secondo le migliori norme della tecnologia cementizia.

Il materiale di cui è riportato l'analisi nella tabella IV con una semplice cottura ha dato un ottimo cemento a pronta.

Infatti il cemento da me preparato faceva presa dopo minuti 1 ½ e la terminava dopo minuti 3, segnando un aumento di temperatura di 5°-6°.

Esso ha presentato le seguenti resistente alla trazione:

dopo	12	ore	6	Kgr.	per	cm^2
»	24	»	11	»	»	»

Più laborioso è stato avere buoni risultati con il materiale la cui composizione è data nella tabella V e che è una vera arenaria.

Le condizioni a cui le miscele debbono soddisfare per avere un buon prodotto sono: un rapporto conveniente fra $CaCO_3$ e argilla, e uno stato di assoluta attenuazione di questa. La presenza di sili-

cati sabbiosi non omogeneamente ripartiti nella massa diminuisce la bontà dei prodotti idraulici che si ottengono.

Si credette una volta che forse a causa del particolare stato di aggregazione, e forse anche di un particolare stato chimico, la silice insolubile esistente nelle marne sabbiose non potesse diventare atta a combinarsi. Non mancò però chi fece osservare che sola ragione di questa inettitudine doveva ritenersi la insufficiente attenuazione e la insufficiente ripartizione omogenea.

Ed infatti anche i prodotti di prova ottenuti con questo materiale sabbioso hanno presentato ottime qualità quando si è ricorso ad una triturazione molto fine delle materie di partenza.

Non riporterò qui i diversi tentativi fatti; solo dirò che si è potuto constatare che la silice insolubile contenuta nel prodotto di partenza nella proporzione di circa il 16,3 %, è andata nelle prove di cottura a cemento a mano a mano diminuendo col crescere dell'attenuazione dei materiali fino ad aversi in ultimo un Portland il quale presentava le seguenti resistenze:

Età del provino	Pasta normale di cemento puro	
	alla trazione	alla compressione
7 giorni	29	270
28 giorni	36	366

Inizio della presa: dopo ore 3 ½; fine dopo 9 ore. Indeformabilità perfetta.

Come si vede, anche dall'arenaria è stato possibile ottenere buoni prodotti idraulici, per modo che, lavorando opportunamente, si possono utilizzare con le dovute correzioni tutti i materiali della regione contenenti argilla e calce, qualunque sia la loro aggregazione, e qualunque sia la quantità di silicati sabbiosi in essi contenuta.

Si può perciò sempre raggiungere una attenuazione della ma-

teria, e quindi una omogeneità di miscela, che permette di modificare l'operato della natura portando qualunque materiale al livello dei migliori che sono già di per sè soli direttamente utilizzabili per la preparazione dei Portland naturali.

Roma, Istituto Chimico della R. Università, e S. Marinella, fabbrica Cementi dei F.lli Cerrano.

Sulla composizione chimica della haüynite dei Colli Albani

Nota di N. PARRAVANO.

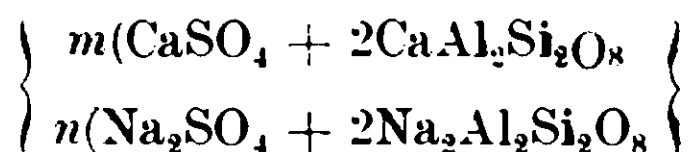
La haüynite dei Colli Albani fu riconosciuta come un minerale distinto dagli altri allora noti dal Gismondi ([1]), il quale propose, come è noto, di chiamarla lazialite, dalla regione nella quale è abbastanza diffusa. La haüynite si trova, infatti, nei Colli Albani specialmente nei blocchi rigettati, insieme a silicati di varia natura, come risulta dalle minute ed estese osservazioni dal prof. Strüver, che ha descritto anche con gran cura i cristalli assai interessanti di questo minerale ([2]).

La haüynite dei Colli Albani non è stata più analizzata dopo che Whitney ([3]) e vom Rath ([4]), rispettivamente nel 1847 e nel 1866, fecero conoscere i risultati delle loro indagini chimiche. Negli ultimi anni si sono trovati non di rado, nel peperino del parco Chigi, presso Ariccia, dei blocchi rigettati nei quali la haüynite si presenta in bei cristalli, assai puri, di colore variabile da incolore od alquanto bianchiccio, della varità che fu chiamata *berzelina* e che il vom Rath dimostrò identica alla haüynite, a quello verde-bluuastro. L'analisi di questi cristalli appariva interessante, perchè poteva servire a portare un contributo alla soluzione di una delle questioni che si dibattono intorno alla composizione chimica della haüynite in generale.

Da che Rose ne stabilì l'omeomorfismo con la sodalite, la formola della haüynite ha subito le stesse modificazioni della formola della sodalite. Essa perciò fu dapprima interpretata come un composto di un silicato con un solfato (prevalentemente di sodio nella

([1]) Hintze, Handb. der Miner.. II, 81 (1897).
([2]) Groth's Zeit. *1,* 237 (1877).
([3]) Pogg. Ann. *70,* 431 (1847).
([4]) Zeit. d. geol. Ges. *18,* 547 (1866).

noseanite, e di calcio nella haüynite), con che le venne attribuita la composizione

$$\left\{ \begin{matrix} m(CaSO_4 + 2CaAl_2Si_2O_8 \\ n(Na_2SO_4 + 2Na_2Al_2Si_2O_8 \end{matrix} \right\}$$

accettata a lungo dalla maggior parte dei trattati.

In seguito fu ammesso che nella sodalite il cloro non si trovi come NaCl, ma sia legato ad Al a costituire un radicale bivalente $(AlCl)=$ [1], e conseguentemente fu supposto che nella haüynite l'acido solforico esista sotto forma di radicale monovalente $(SO_4Na)-$ legato ad Al a costituire il gruppo bivalente $(Al-SO_4Na)=$. E questa è l'ipotesi accettata ancora oggi. Però mentre Clarke attribuisce alla haüynite la formola

$$[SiO_4]_4Al_3[Al\,.\,SO_4Na]\,(Ca\,,\;Na_2)\,Na_3\,,$$

Brögger e Bäckström [2] le assegnano l'altra

$$[SiO_4]_3Al_2[Al\,.\,SO_4Na]Na_4\,:$$

questione questa che può essere risoluta analiticamente.

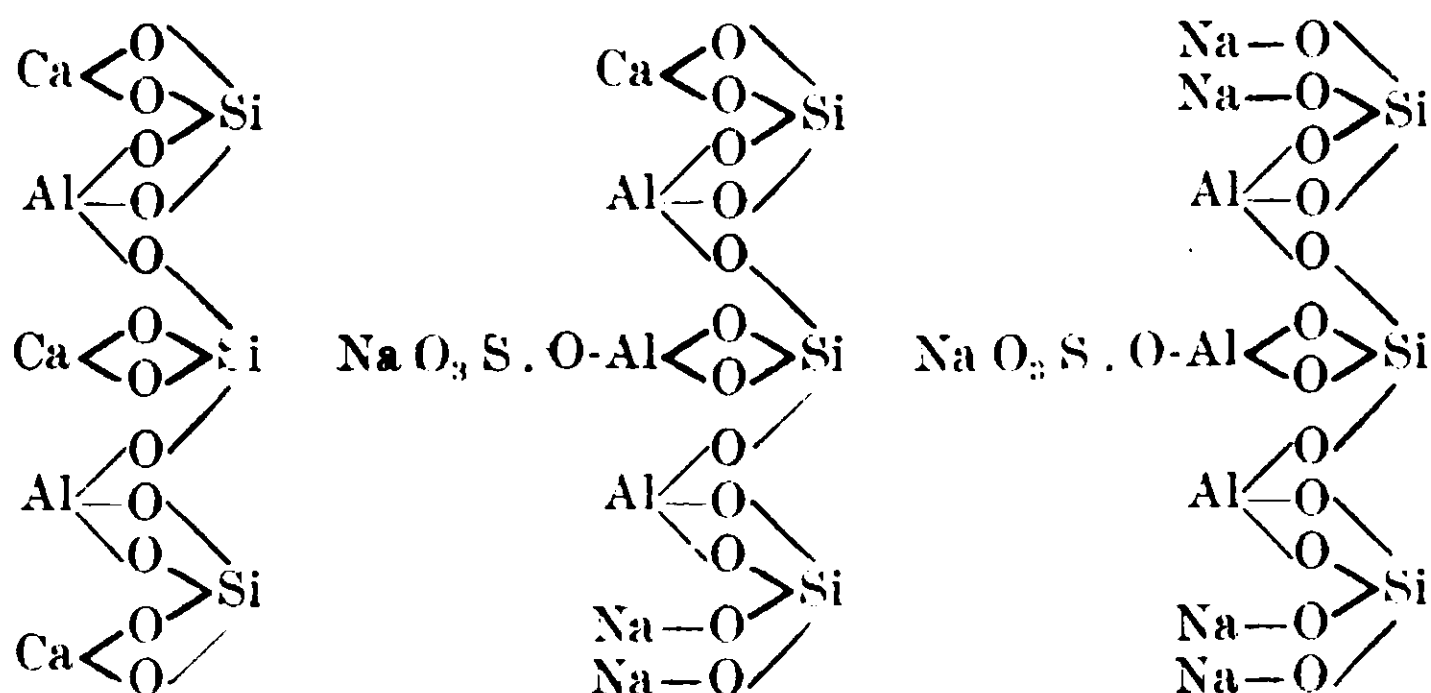
La varietà di haüynite del parco Chigi da me analizzata è quella di colore verde bluastro. I risultati dell'analisi sono riportati qui sotto in I.

	I	II	III
SiO_2	32,18	32,11	34,18
Al_2O_3	27,11	27,21	28,96
CaO	10,26	9,96	7,95
Na_2O	16,34	16,51	17,57
K_2O	0,08	—	—
SO_3	14,10	14,21	11,34
Cl	0,31	—	—
	100,38	100,00	100,00
O da togliere per Cl	0,07		
	100,31		

(1) Haushofer, Die Konstitution der natürlichen Silicate (1874), pag. 43; Safarik, Abhandl. d. K. böhm. Gesell. d. Wissen. (1874). 8; Clarke, Americ. Journ. of Sc. *31*, 262 (1886).

(2) Groth's Zeit., *18*, 225 (1890).

In II sono riportati i valori calcolati secondo la formola di Brögger e Bäckström, e in III quelli calcolati secondo la formola di Clarke. I miei risultati analitici concordano mirabilmente con i valori richiesti dalla formola di Brögger e Bäckström, che sembrerebbe, così, doversi senz'altro accettare. Alla haüynite spetterebbe perciò un formola simile a quella del granato [1]:

```
Ca<O\          Ca<O\          Na—O\
   O>Si           O>Si        Na—O>Si
  /O/            /O/             /O/
Al—O/          Al—O/          Al—O/
  \O             \O             \O
   O\             O\             O\
Ca<O>Si   Na O3 S . O-Al<O>Si   Na O3 S . O-Al<O>Si
  /O/            /O/            /O/
Al—O           Al—O           Al—O
  \O\            \O\            \O\
    >Si            >Si            >Si
Ca<O/          Na—O/          Na—O/
   O/          Na—O/          Na—O/
```

ed essa rappresenterebbe il termine di passaggio dal granato, in cui non vi è che calcio, alla noseanite in cui non vi è che sodio.

Però non va dimenticato che altre analisi di haüynite hanno dato per SO_3 valori notevolmente inferiori a quelli calcolati in base alla formola di Brögger e Bäckström, sicchè appare sempre possibile che la haüynite non sia, come vorrebbero i due mineralisti scandinavi, un solfato-silicato con composizione fissa, ma, al contrario, una soluzione solida del silicato $(Ca, Na_2)Al_2Si_2O_8$ e di un solfato-silicato.

A questo proposito è opportuno ricordare che gli studi recenti hanno dimostrato che la sodalite, di cui sopra ho accennato l'affinità con la haüynite, è appunto una soluzione solida di un clorosilicato e del composto $NaAlSiO_4$ (o $Na_2Al_2Si_2O_8$). Nella sodalite, infatti, il rapporto del cloro al silicio non può, certo, considerarsi costante, tanto che il Morozewicz [2] ha proposto di distinguere due sodaliti, una α e l'altra β, rispondenti alle due formole $3Na_2Al_2Si_2O_8 . 2NaCl$, e $2Na_2Al_2Si_2O_8 . NaCl$. Brögger e Bäckström ritennero, è vero, che il minor contenuto in cloro di alcune sodaliti potesse spiegarsi ammet-

(1) Queste formole sono state proposte da Brögger e Bäckström (loc. cit.)
(2) Bull. Accad. Scienc. de Cracovie (1907), pag. 1002.

tendo che i minerali analizzati fossero stati impuri od alterati; ma questa supposizione non può ulteriormente ammettersi, dopo che il prof. Zambonini [1] ha fatto conoscere un sodalite del Monte Somma, limpida e trasparente, la quale contiene soltanto 1,82 % di Cl.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Contributo allo studio chimico dei pirosseni della provincia di Roma.

Nota di N. PARRAVANO.

I pirosseni appartengono ai minerali più frequenti nei terreni vulcanici della provincia di Roma: essi si rinvengono, infatti, non soltanto come costituenti essenziali delle leuciti e delle leucotefriti, che hanno larga importanza geologica in questa provincia, ma anche notevolmente diffusi nei tufi, nei peperini e nei blocchi rigettati. Abbondantemente si rinvengono inoltre nelle sabbie dei vari torrentelli e fiumiciattoli che scendono giù dai monti Albani, come pure dai vulcani Sabatini, Cimini, e dagli Ernici.

I pirosseni più comuni nella provincia di Roma presentano colore variabile dal verde al nero, ed appartengono in prevalenza all'*augite*. Tra le varietà verdi, alcune devono, invece, riferirsi all'*egirinaugite*; altre, che per le proprietà ottiche sembrerebbero intermedie tra questo minerale e l'egirina, mentre possiedono una composizione ben diversa, furono dal Viola distinte col nome di *fedorowite* [2]. Specialmente nei blocchi rigettati non mancano poi pirosseni di tipo diopsidico, ed in quelli dei vulcani Cimini l'Artini ha trovato un pirosseno che ha dubitativamente riferito alla *schefferite*.

Malgrado la loro diffusione, i pirosseni della provincia di Roma sono stati, finora, poco studiati dal punto di vista chimico. L'augite nera dei monti Albani fu analizzata da Klaproth, [3] e, più recente-

(1) Mineralogia Vesuviana, pag. 212.
(2) Neues Jahrb. f. Min. Geol. ecc., *I*, 121, (1899).
(3) Hintze-Handbuch der Mineralogie, II, 1040 (1897).

mente, dallo Zambonini ([1]). Al Piccini ([2]) si deve un'analisi dell'augite nera dei tufi di Ponte Buttero, sulla via Laurentina, e il Kraus ([3]) ha analizzato la fedorowite del Viola. Finalmente lo Zambonini ([4]) ha fatto conoscere la composizione chimica dell'augite nera dei tufi di Canale Monterano.

I risultati ottenuti dagli autori ricordati sono riuniti nella tabella che segue.

	Augite nera dei vulcani laziali			Augite nera di Canale Monterano	Fedorowite
	Klaproth	Zambonini	Piccini	Zambonini	Kraus
$Si O_2$	48,00	48,86	50,31	50,88	52,35
$Ti O_2$	—	0,37	—	1,02	—
Al_2O_3	5,00	5,23	4,87	5,36	2,38
$Fe_2 O_3$	12,00	1,71	1,59	1,21	2,24
$Fe O$		10,02	3,76	4,67	1,94
$Mn O$	1,00	0,23	—	traccie	—
$Ca O$	24,00	24,34	24,64	22,96	24,63
$Mg O$	8,75	8,35	13,16	13,78	14,40
$Na_2 O$	—	—	—	0,50	2,54
$H_2 O$	—	—	—	0,34	—
Perdita per calcinazione	—	—	0,35	—	—
	98,75	99,11	98,68	100,72	100,48

Allo scopo di portare un contributo allo studio chimico dei pirosseni della provincia di Roma, ho analizzato l'augite verde dei dintorni di Castelnuovo di Porto (regione dei vulcani Sabatini), ed un cristallo della varietà nera, così frequente nelle sabbie del fosso del Tavolato, dove questi cristalli vengono trasportati dalle acque che scendono dai monti Albani.

([1]) Zeit. f. Krystall. *33*, 39 (1900).
([2]) Atti R. Acc. Lincei [3] Trans. *4*, 224 (1880).
([3]) Zeit. f. Krystall. *33*, 36 (1900).
([4]) Zeit. f. Krystall. *40*, 57 (1905).

Per l'analisi mi son servito dei metodi consigliati dall' Hillebrand [1], Per il dosaggio del ferro ferroso ho seguito il metodo di Pratt modificato da Hillebrand, cioè ho fatto bollire la polvere del minerale con acido solforico e fluoridrico in crogiuolo di platino adoperando anidride carbonica solo all'inizio dell'attacco.

Dittrich e Leonard [2] hanno fatto recentemente osservare che il punto finale della titolazione del ferro ferroso con permanganato spesso non si colpisce bene, e di questo attribuiscono la causa al titanio presente sotto forma di Ti_2O_3. Sebbene le quantità di titanio da me riscontrate nei due pirosseni siano nei limiti nei quali, secondo i detti autori, esse non provocano inconvenienti nella titolazione del ferro ferroso, pure ho voluto confermare i miei risultati titolando, come essi consigliano, in presenza di acido silicico e solfato potassico. I risultati sono stati perfettamente concordanti con quelli avuti secondo Pratt.

Riporto qui i risultati delle analisi: I si riferisce al pirosseno verde di Castelnuovo di Porto; II al cristallo di augite nera del fosso del Tavolato.

	I	II
SiO_2	53,81	44,53
TiO_2	0,44	0,69
Al_2O_3	10,82	10,29
Fe_2O_3	2,13	2,95
FeO	1,27	9,14
MnO	—	0,04
CaO	22,46	25,22
MgO	7,51	5,78
Na_2O	0,86	—
H_2O (sotto 110°)	0,07	—
H_2O (sopra 110°)	0,34	0,02
	99,78	99,77

Le due augiti analizzate differiscono fortemente nella composizione non soltanto fra loro, ma anche rispetto alle varietà che erano

[1] Analyse der Silicat-und Carbonatgeisteine. Deutsch von Wilke-Dörfurt, Engelmann, Leipzig, 1910.
[2] Zeit. Anorg. Ch., *74*, 21 (1912).

state già analizzate, come risulta dal confronto delle mie analisi con quelle riportate nella tabella precedente. Ciò non può recare meraviglia, perchè è noto che i pirosseni più comuni non possegono una composizione chimica costante, ma che, al contrario, essi rappresentano soluzioni solide di varii silicati. Si comprende, così, facilmente, come anche in uno stesso giacimento possano aversi forti oscillazioni nella composizione chimica.

Ricordo a questo proposito che le ricerche eseguite di recente con indirizzo moderno per spiegare la natura dei minerali, e la ragione della loro comparsa o meno nelle diverse formazioni, hanno pienamente confermato che di regola essi non sono singoli composti semplici, ma cristalli misti complicati che contengôno diversi composti in soluzione solida. Così Day e Alien (¹) hanno trovato che, corrispondentemente alle vedute di Tschermak, tra albite e anortite esiste ismorfismo completo, e Alien e White (²) hanno stabilito che il diopside (Ca , Mg) $(SiO_3)_2$ può sciogliere allo stato solido sia $CaSiO_3$ che $MgSiO_3$, e viceversa.

Roma - Istituto Chimico della R. Università.

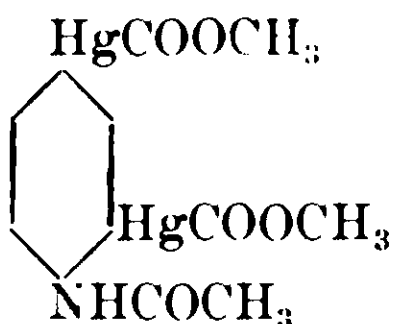
Acetato di Pentamercurioacetanilide colloidale

Nota di M. RAFFO e G. ROSSI.

(*Giunta il 16 ottobre 1912*).

Il prof. Pesci (³) ha descritto un nuovo composto, che si ottiene tra acetato di mercurio e acetanilide, fondendo questi due prodotti nel rapporto di molecole del primo con una del secondo. Si trattava del 2-4 acetato di dimercurioacetanilide

$$C_6H_3(HgCOOCH_3)_2(NHCOCH_3)$$

HgCOOCH₃ (4), HgCOOCH₃ (2), NHCOCH₃ (1)

(¹) Zeit. Phys. Ch. *54*, 1 (1905).
(²) Am. J. Sc. Silliman [4] 271 (1909). Vedi pure il riassunto di R. Marc sui lavori pubblicati dal Geophysikal Laboratory of the Carnegie Institution in Washington in Zeit. f. Elektr., *18*, 2 (1912).
(³) Chem. Zeit. 23 1899.

La reazione va intesa così: nella fusione si libera acido acetico a spese di un idrogeno dell'anello benzolico e di un radicale acetico dell'acetato di mercurio; il mercurio entra così in nucleo, attaccandosi all'anello benzolico mediante la valenza libera per la perdita dell'anione $COOCH_3$.

Noi abbiamo pensato di preparare analogamente, un composto pentamercuriato, sostituendo cioè tutti e cinque gli atomi d'idrogeno dell'acetanilide e però, siamo partiti da 16 gr. di acetato di mercurio con uno di acetanilide, mescolati intimamente.

La fusione fu condotta mantenendo per un'ora a 115°, in bagno d'olio, la miscela e innalzando poi gradatamente la temperatura fino a 145°, alla qual temperatura si manteneva la sostanza fino a totale scomparsa del mercurio ione. Nel primo periodo, verso 130°, la massa si fece liquida, di colore giallognolo; oltrepassando questo grado di temperatura si manifestava uno spumeggiamento dovuto a perdita di acido acetico. Mantenendo il liquido a 145° per mezz'ora circa dopo che esso aveva perduto la massima parte dell'acido acetico, si otteneva una massa pastosa e, appena scomparso il ione mercurio, essa veniva raffreddata a circa 100°. Si trattava poi con pochi centimetri cubi di acqua bollente, filtrando rapidamente il liquido, che veniva trascurato.

Per questo trattamento quasi tutta la sostanza rimaneva indisciolta nell'acqua calda, mentre, trattata con acqua fredda, si scioglieva in modo completo, specie dopo digestione per circa 12 ore. La soluzione era scolorita e vischiosa così da aver l'apparenza dell'albume di uovo; conteneva acido acetico, sbattuta spumeggiava, riscaldata a 80° coagulava, e il coagulo si ridiscioglieva per raffreddamento. Non fu possibile osservare questo coagulo al microscopio, perchè si discioglie molto rapidamente, ma, se si fa bollire il liquido a lungo si forma un coagulo, che non si scioglie più. Tale coagulo, osservato al microscopio, non risulta cristallino; se però nello stesso liquido si aggiunge acido acetico si forma, dopo 24 ore, un precipitato cristallizzato in aghi. La stessa cosa succede sciogliendo il coagulo formatosi dopo lunga ebollizione, in poca ammoniaca, acidificando il liquido filtrato con acido acetico in eccesso, riscaldando lungamente e lasciando poi a sè il liquido in luogo freddo. Se il coagulo vien sciolto in molta ammoniaca si forma un liquido gelatinoso.

Gli aghi ottenuti, sciogliendo in ammoniaca il coagulo e trat-

tandolo successivamente con acido acetico, raccolti e seccati nel vuoto su acido solforico, dettero all'analisi il seguente risultato:

1) gr. 0,3784 di sost. diedero gr. 0,3037 di HgS Hg % 68,92

2) gr. 0,5952 » » gr. 0,4742 di HgS Hg % 68,65

3) gr. 0,3202 » » gr. 0,1264 di CO_2 C % 14,97

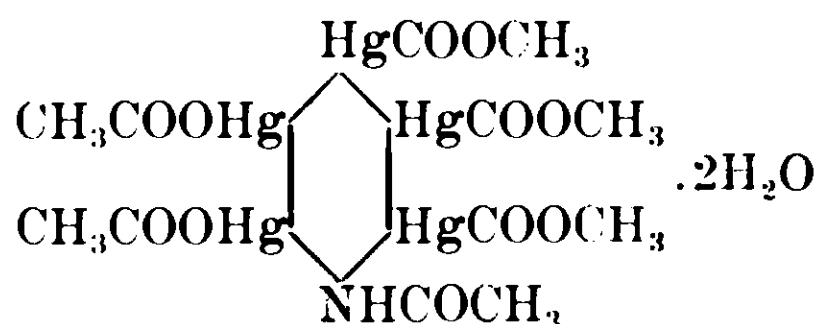
» » » gr. 0,0522 di H_2O H % 2,51

4) gr. 0,6274 di sost. riscaldati a 100° perdettero grammi 0,0200 di H_2O — H_2O % 3,18.

Calcolato per la formula $C_6(HgCOOCH_3)_5NHCOCH_3 . 2H_2O$

Hg. % 68,44; C % 14,78; H % 1,52; H % 2,47.

Si trattava dunque del composto previsto e cioè dell'acetato di pentamercurioacetanilide.

$$\begin{array}{c} HgCOOCH_3 \\ CH_3COOHg \quad HgCOOCH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad .2H_2O \\ CH_3COOHg \quad HgCOOCH_3 \\ NHCOCH_3 \end{array}$$

Il fatto che la soluzione primitiva ottenuta sciogliendo il prodotto di fusione nell'acqua, coagulava col calore, e specialmente il fatto che il coagulo formatosi, per ebollizione prolungata, non si scioglieva più; l'avere osservato che la soluzione era vischiosa, fecero pensare che si trattasse di una vera e propria soluzione colloidale. Infatti, all'esame ultramicroscopico, apparvero manifesti i movimenti Browniani, ma non molti marcati. Questo potrà dipendere dalla piccolezza delle particelle, non visibili coi mezzi di cui disponevamo; tuttavia da tutti gli altri caratteri, che furono riscontrati nella soluzione di questo composto, si può dedurre che debba trattarsi di una vera e propria soluzione colloidale. Marcatissimi invece si vedono i movimenti Browniani, quando si sospenda il coagulo in acqua e ciò fa pensare che, in quelle condizioni, le particelle sciolte siano più grosse.

Dializzando la soluzione in acqua distillata, l'acido acetico attraversa la membrana e il colloide coagula: quindi l'acido acetico è condizione necessaria all'esistenza dello stato colloidale, mentre, se l'acido acetico è in proporzioni rilevanti, esso agisce come coagulatore.

Da tutti questi fatti si può affermare che l'acetato di pentamer-

curioacetanilide è capace di dare soluzioni colloidali e ciò è forse dovuto alla grandezza enorme della molecola.

Questa nostra comunicazione è solo una nota preventiva di una serie di ricerche di cui stiamo occupandoci.

Istituto di Chimica Farmaceutica R. Università di Bologna — Ottobre 1912.

Il solfato di calcio galatinoso e la presa del gesso.
Nota di CAVAZZI.

(Giunta il 28 ottobre 1912).

Il fenomeno della presa del gesso, forse in causa dell'apparente e ingannevole sua semplicità, non ha ancora ricevuto una spiegazione soddisfacente, e la ragione di questo fatto va ricercata principalmente nella scarsa conoscenza che abbiamo ancora intorno alle proprietà del solfato di calcio.

I chimici, e non son pochi, che considerano il fenomeno in modo superficiale si tengono ed appagano alla vecchia spiegazione, in cui si ammette, come di fatto avviene, che la selenite, cotta in debite condizioni di temperatura, perde tutta o la maggior parte della sua acqua di cristallizzazione, che il sale disidratato riprende quando viene stemprato coll'acqua, per cui di nuovo cristallizza con conseguente indurimento della malta.

Questa spiegazione della presa delle malte di gesso, che è passata, direi quasi, per tradizione indiscussa in molte opere di chimica tecnica, considera bensì il fatto reale ed efficiente della cristallizzazione, ma trascura e non risolve il quesito principale, che è quello di scoprire e stabilire in qual maniera si producono i cristalli che compongono queste malte dopo il loro indurimento. Si formano cioè per semplice e immediato assorbimento di acqua, o per soluzione semplice, o, come suppose il Le Chatelier, separandosi dalla soluzione soprassatura che il gesso ben cotto forma coll'acqua dell'impasto e che si manterrebbe tale sino a completa idratazione e cristallizzazione del sale anidro?

A mio parere in nessuna di queste maniere.

In una Nota ([1]), che lessi all'Accademia delle Scienze di Bologna,

([1]) Sulla disidratazione e presa del gesso.

nel maggio del 1907, io diedi sulla presa delle malte di gesso la seguente spiegazione:

« Nel primo contatto dell'acqua, il gesso cotto moderatamente, o quella parte di esso che non ha perduto della sua efficacia per troppo forte riscaldamento, produce un idrato più ricco di acqua della selenite e più solubile formando col liquido eccedente nella malta una soluzione soprassatura, come di fatto avviene. La massa maggiore del medesimo idrato, che non si scioglie e assume aspetto quasi *gommoso*, rapidamente si risolve in $CaSO_4 . 2H_2O$ e cristallizza: i cristalli così generati aderiscono fra loro e col disseccamento la massa indurisce alla maniera dell'argilla plastica. Molto probabilmente i primi cristalli si formano per decomposizione dell'idrato instabile esistente nella soluzione soprassatura, e la loro presenza agevola la trasformazione di tutta la massa amorfa non disciolta nell'acqua dell'impasto ».

Nelle parole *quasi gommoso* è espressa prudentemente, ma abbastanza chiaramente, l'idea della esistenza del gesso gelatinoso e conseguentemente di una proprietà o stato di questo sale sfuggita ai chimici o fors'anche giudicata trascurabile e non meritevole di esser presa in considerazione. In passato si era ben lontano dal supporre che certe forme instabili di corpi gelatinosi potessero avere un ufficio importante nella presa del gesso e di altri materiali cementanti di uso comune.

Che il solfato di calcio possa assumere lo stato gelatinoso si dimostra in modo molto semplice ed evidente.

Si fa cuocere della polvere finissima di selenite in bagno ad olio fra 130° e 140° e dopo raffreddamento si dibatte per soli 5 minuti $^1/_2$ grammo circa di questo gesso cotto con 25 cm³ di acqua, operando a temperatura ordinaria, o meglio con acqua a 15° o sotto 15°, e si filtra. Aggiungendo subito al liquido filtrato, che è una soluzione fortemente soprassatura di solfato di calcio, un volume uguale all'incirca di alcool, il sale si separa in forma gelatinosa coll'aspetto dell'allumina idrata. In ragione della prevedibile instabilità di questa specie di gelatina è buon consiglio di raffreddare nel ghiaccio tanto la soluzione soprassatura, quanto l'alcool prima di versare l'uno sull'altra. Se appena formata si raccoglie la sostanza gelatinosa su filtro e si sottopone all'esame microscopico con ingrandimento di 900 non appariscono cristalli, ma ripetendo il saggio dopo alcuni minuti se-

condo la temperatura ambiente, si vede che la sostanza stessa si è trasformata in minutissimi cristallini aghiformi, i quali indubbiamente contengono, come la selenite, due molecole di acqua di cristallizzazione, essendo $CaSO_4 . 2H_2O$ l'unica forma stabile del solfato di calcio idrato a temperatura ordinaria e in presenza d'acqua.

Sottoponendo ad esame microscopico una piccola quantità di solfato di calcio cristallino, ottenuto per precipitazione da una soluzione soprassatura, poi disidratato a 140°, ma non polverizzato, e stemprando il sale con una goccia di acqua, nel mezzo trasparente che prevale si vedono rari e grossi bastoncini e tavolette, che evidentemente sono gli scheletri dei minuti cristalli di cui era formato il sale prima della disidratazione. La parte trasparente, almeno nel primo contatto dell'acqua e del sale disidratato, non è altro che una soluzione soprassatura, nella quale dopo pochi minuti si formano bellissimi cristallini aghiformi, in cui più lentamente si trasformano pure i bastoncini e le tavolette sopra menzionati.

Ripetendo il saggio col medesimo sale disidrato a 140°, ma ridotto precedentemente in polvere di estrema finezza, invece dei bastoncini e delle tavolette si scorgono nel campo trasparente dei granuli rotondeggianti e degli aggregati di granuli, che presentano una tinta leggermente giallastra e formano come delle isolette, molto probabilmente di gesso gelatinoso, nel contorno delle quali appariscono i primi cristalli, ed a poco a poco le isolette si tramutano, mi si passi l'immagine, in piccole selve di cristallini aghiformi. Più sviluppati e più presto si formano i cristalli nella soluzione soprassatura e per trasformazione dei granuli isolati.

Voglio far notare che il processo da me seguito per ottenere il solfato di calcio gelatinoso, reca una conferma alle conclusioni cui il chimico russo Weimarn fu condotto in seguito alle sue ricerche sullo stato della materia; conclusioni che trovo riportate nell'importante lavoro del Michaëlis « *Le phenomène du durcisement des agglomèrants hydrauliques calcaires* » comparso nel giornale *Le Ciment* in alcuni fascicoli delle annate 1909 e 1910. Qui mi viene in acconcio di ricordarne due:

1. *Se il passaggio di un corpo allo stato solido si produce in una soluzione soprassatura, e il composto non è molto difficilmente so-*

lubile, questo si separa sotto forma di aghi. E il Weimarn dà appunto per esempio il gesso.

2. *Se il passaggio avviene rapidamente in una soluzione fortemente soprassatura, e il composto è difficilmente solubile, allora si ottiene questo allo stato di sospensione sotto forma di gelatina o idrogele, vale a dire, allo stato colloide.* E qui il Weimarn avrebbe senza dubbio dato parimente l'esempio del gesso che si separa da una soluzione fortemente soprassatura per aggiunta di alcool, qualora il fatto fosse stato a sua conoscenza. Dal canto mio dichiaro per amor del vero che questa idea nacque in me quando ignoravo del tutto le conclusioni del chimico russo.

Del resto è noto che non son pochi i corpi che si separano dalle loro soluzioni in istato gelatinoso sia cambiando, come nel caso precedente, la natura del solvente, sia per aggiunta e virtù di qualche reattivo. Ma rispetto alla natura del principale argomento di questa Nota occorreva soprattutto dimostrare che il gesso gelatinoso si genera anche per semplice o diretta idratazione del sale anidro o, dirò meglio, della selenite privata della sua acqua di cristallizzazione.

A questa dimostrazione, se non erro, credo di esser giunto in modo molto semplice.

Si ponga entro piccolo mortaio di vetro $^1/_2$ grammo circa di selenite cotta fra 130° e 140°, ridotta al maggior grado possibile di finezza, e s'aggiungano 4 cm^3 di acqua, che conviene prima raffreddare, se la temperatura ambiente supera i 15°, a fine di evitare una alterazione troppo sollecita del solfato gelatinoso. Tosto che l'acqua è stata messa a contatto col gesso disidratato, si agita e spappola accuratamente la miscela mediante il pestello. Nel primo minuto di questa operazione la polvere della selenite cotta si comporta come la polvere finissima del minerale crudo o quella di sabbia, ma man mano che il sale assorbe acqua e si idrata, il primitivo latte gessoso si addensa, sensibilmente gonfia e dopo 3 o 4 minuti di agitazione col pestello prende l'aspetto della salda d'amido. Appena è apparso questo stalo gelatinoso di tutta la massa, si sottopone un po' di sostanza all'esame microscopico, e si vede, dopo pochi minuti, che la sostanza stessa si trasforma in minutissimi cristallini, come avviene del gesso gelatinoso che si separa dalla soluzione soprassatura per aggiuma di alcool.

Da questi effetti sono stato condotto a concludere che il gesso, convenientemente cotto, venendo a contatto dell'acqua si trasforma direttamente per assorbimento di questo liquido in solfato gelatinoso, che poi ben presto si risolve in acqua e $CaSO_4 . 2H_2O$ cristallino: in altre parole, la forma gelatinosa, ricca di acqua e instabile, trapassa alla forma cristallina stabile a temperatura ordinaria.

Che poi il solfato di calcio gelatinoso possa contenere una quantità di acqua inferiore od anche solo uguale a quella che si trova nel sale cristallizzato $CaSO_4 . 2H_2O$, sarebbe supposizione assolutamente contraria al modo di origine ed ai caratteri ben noti di tutti i corpi gelatinosi che nascono entro una soluzione acquosa e nei quali l'acqua stessa è l'elemento predominante caratteristico. In causa però della rapidità con cui, anche a temperatura ordinaria, avviene l'alterazione del gesso gelatinoso riuscirebbe vano ogni tentativo diretto a determinare la quantità di acqua che esso contiene. Quella che rimane dopo completo essiccamento all'aria e a temperatura ordinaria. è, come nella selenite, di due molecole per una di solfato anidro.

In conclusione, la esistenza e il modo di formazione e di trasformazione del solfato di calcio gelatinoso sono la prova e conferma più valida della spiegazione che io diedi della presa del gesso nella mia nota del 1907, confortata pure da ulteriori ricerche riferite in altra nota [1] che lessi all'Accademia delle Scienze di Bologna nel 1908.

In quest'ultima facevo osservare che se i cristalli, in cui si trasforma il gesso cotto nella presa delle comuni malte, si formassero separandosi dalla soluzione soprassatura che si genera durante gli impasti e che in seguito si mantiene tale sino ad idratazione e cristallizzazione completa del sale anidro, l'aumento di volume che accompagna la presa dovrebbe essere molto maggiore di quella che praticamente avviene (1%). Alla quale conclusione giunsi riferendomi ad un esperimento che descrissi in una nota letta all'Accademia delle Scienze di Bologna nel 1904 [2], e di cui stimo opportuno far breve cenno nella presente.

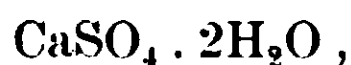
Con una soluzione fortemente soprassatura di solfato di calcio a 18° precisi, temperatura dell'ambiente, riempii un matraccio capace

[1] Nuovi fatti a conferma della spiegazione della presa del gesso.
[2] Sulla solubilità, soprassaturazione e presa del gesso.

di 2 litri, sul cui collo era inciso un tratto che indicava esattamente questo volume. Chiusi subito il recipiente con tappo di gomma leggermente applicato a fine di impedire anche minime perdite di vapor d'acqua, poscia lo lasciai a sè per 4 giorni affinchè si deponesse la massima parte del sale esistente nella soluzione soprassatura. Man mano che aumentava il deposito formato dai cristallini aghiformi di $CaSO_4 . 2H_2O$, il liquido lentamente, ma molto sensibilmente, saliva nel collo del matraccio. Al termine di quattro giorni tenni per alcune ore il recipiente immerso in acqua mantenuta costantemente a 18° all'intento di misurare l'aumento di volume della soluzione alla stessa temperatura a cui si trovava la soluzione soprassatura al principio dell'esperimento. Questo aumento fu di cm^3 3. Raccolsi su filtro il sale che si era deposto, lo lavai col liquido stesso in cui i cristalli si erano formati, e con altre semplici operazioni, che non starò a descrivere, potei stabilire con sufficiente approssimazione che 100 grammi di gesso idrato $CaSO_4 . 2H_2O$, separandosi da una soluzione soprassatura in istato cristallino producono in essa un aumento di cm^3 20,86.

Riferisco senz'altro le conclusioni che trassi dagli effetti di questo esperimento.

« Siccome nella presa delle malte di gesso puro moderatamente cotto, tutta la massa si trasforma in cristalli minutissimi di

$$CaSO_4 . 2H_2O ,$$

e l'aumento di volume della malta è relativamente piccolo, così è evidente che questi cristalli non si formano per via di soluzione e devono perciò nascere per trasformazione di un corpo non disciolto, a quanto pare gelatinoso e ricco di acqua, il quale poi rapidamente cristallizza, sdoppiandosi in acqua e $CaSO_4 . 2H_2O$. Non mancano esempi di corpi gelatinosi amorti che per semplice disidratazione si cambiano in polveri cristalline; notissimo è quello del carbonato di calcio che si ottiene versando, a temperatura ordinaria, una soluzione di un carbonato alcalino sopra un'altra di un sale di calcio ».

Da quanto ho esposto viene in chiaro che, prima di dimostrarla sperimentalmente e per esservi condotto soltanto in seguito agli effetti ottenuti nelle mie particolari ricerche, io avevo intraveduta la esistenza del solfato di calcio gelatinoso e l'ufficio di questo nel fenomeno della presa. E non occorreva di più per congetturare che qualche cosa almeno di simile debba avvenire nella presa dei ce-

menti. È vero che nel 1887 il Le Chatelier non conosceva l'esisteeza del gesso gelatinoso, ma a lui tuttavia spetta il merito del sagacissimo paragone che in quel tempo egli fece dei fenomeni che producono la presa del gesso e quella dei cementi, e in particolare del portland. Se non che il fatto predominante nella presa del gesso puro debitamente cotto è la cristallizzazione dell' intera massa delle malte, laddove nella presa dei cementi, secondo le recenti ricerche del Michaëlis, l'indurimento sarebbe principalmente dovuto alla perdita di acqua e alla conseguente condensazione o contrazione degli idrogeli che si formerebbero all'intorno dei granuli di questi materiali cementanti e in particolare dell' idrogele di silicato di calcio; essendo la silice e la calce i costituenti essenziali e sufficienti a formare il cemento. Ai colloidi, soggiunge il Michaëlis, non si possono assegnare proporzioni stechiometriche nettamente definite come ai veri composti, e il loro studio dimostra che sono formazioni del tutto eterogenee, nelle quali si tratta unicamente di equilibrio chimico.

D'altra parte il Kaisermann ha pubblicato nel 1910 i risultati delle sue ricerche microscopiche e microchimiche sui cementi, per le quali è arrivato, fra le altre, alla seguente conclusione.

« I fini aghi cristallini e l'idrogele che si formano nella idratazione del cemento e che rappresentano entrambi un silicato monocalcico idrato in proporzioni determinate, hanno *ugualmente* un ufficio principale nell'indurimento del cemento, e differiscono fra loro nel rispetto chimico *soltanto* per il grado di idratazione », come, aggiungo io, il solfato di calcio gelatinoso, ricchissimo di acqua, differisce da $CaSO_4 . 2H_2O$ cristallino. Noto che in certo modo il Kaisermann conferma ad un tempo i risultati delle ricerche del Le Chatelier e di quelle del Michaëlis.

Or bene, i cristalli di cui parla il Kaisermann, e che molto prima di lui erano stati osservati dal Le Chatelier, sarebbero o no per avventura la forma stabile in cui più o meno rapidamente e completamente si risolvono gl'idrogeli, come avviene del gesso gelatinoso?

Io non posso fornire argomenti di risposta al non facile quesito, perchè mi mancano presentemente i mezzi di riscaldamento necessari per preparare sinteticamente quei silicati e alluminati di calcio, dalla idratazione dei quali dipende essenzialmente l' indurimento dei cementi.

Ricerca e determinazione dell'arsenico nella terra di un cimitero.

Nota di GINO ZUCCÀRI.

Poichè, spesse volte, nei casi di avvelenamento a scopo omicida, mediante composti arsenicali, si invoca a difesa dell'accusato, la possibilità del passaggio di tali composti (eventualmente presenti nelle terre dei cimiteri) entro i cadaveri inumativi, mi parve interessante studiare sotto quale forma e in che quantità possano i composti dell'arsenico in tali terre essere presenti (1).

Scelsi, come primo oggetto di studio, la terra del piccolo cimitero di Rivale, frazione di Pianiga, nella provincia di Padova, come quella che sapevo sicuramente arsenicale, secondo le risultanze di un processo per sospettato avvelenamento, svoltosi pochi anni or sono.

Il giorno 20 novembre 1911 insieme al collega D.r G. Bressanin, mi recai sul posto e feci prelevare, con tutte le precauzioni consigliate dal caso, quattro grossi campioni di terra. Tre di essi, che contrassegnai colle lettere A, B, C, furono presi entro il cimitero, rispettivamente alle profondità di m. 0,25, m. 1,30, m. 1.80; l' altro, che contrassegnai con D, fuori del recinto del cimitero a m. 1,00 di profondità e alla distanza di circa m. 10.

Volli dapprima riconfermare, nei singoli campioni, qualitativamente la presenza dell'arsenico, valendomi della reazione di Gutzeit, dopo averla leggermente modificata, come segue, onde renderla più sensibile e sicura.

Il liquido estrattivo, preparato per digestione a bagno-maria della terra con H_2SO_4 purificato, col metodo Bressanin (2), fu messo, insieme a qualche pezzetto di zinco non arsenicale, in un palloncino di capacità circa dieci volte il volume del liquido, chiuso con tappo di sughero attraversato da un tubetto di vetro aperto alle due estremità e con una strozzatura nella parte superiore, sporgente dal tappo. Nell'interno del tubetto, sopra la parte assottigliata, si

(1) Già l'Orfila e, dopo di lui parecchi altri (Becker, 1849 - Sonnenschein, 1870 - Ludwig e Mauthnor, 1890 91 - Popp, 1907 - ecc.) constatarono la presenza dell'arsenico in terreni alluvionali. Tali terreni si trovano talvolta anche nei cimiteri.

(2) Atti del R. Istit. Ven. di S. L. A. Tomo LXXI Parte 2 pag. 327.

fece prima cadere un cristallino di $AgNO_3$ in modo che i vapori di AsH_3 fossero costretti, per uscire dal palloncino, di venire a contatto col cristallino, producendone l'ingiallimento [1]. Con questo facile dispositivo, si evita che il $AgNO_3$ venga a contatto colla carta da filtro, come comunemente si suol fare e la reazione si presenta più netta. Inoltre diventa inutile far attraversare per cotone l'H_3As, evitando quindi una probabile perdita dipendente da parziale scomposizione di esso [2].

Assicuratomi dunque che tutti i quattro campioni contenevano composti arsenicali, stabilii preparare di ciascuno quattro estratti: *a*) un estratto acquoso semplice, *b*) un estratto acquoso ammoniacale, *c*) un estratto acquoso alcalino per Na_2CO_3, *d*) un estratto solforico.

Ciò per stabilire se nelle terre vi fossero dei sali arsenicali solubili facilmente nelle acque piovane o con alcalinità simile a quella che si forma per la putrefazione dei cadaveri, ovvero se fossero in forma tale da non esser disciolti che col mezzo di un acido minerale forte. Per preparare ogni estratto, adoperai gr. 100 di terra, quantità sufficiente per poter determinare con esattezza l'arsenico, col metodo di cui più tardi farò parola.

La preparazione degli estratti fu abbastanza lunga. La terra disseccata all' aria fu lasciata in macerazione per 15 giorni con quattro volte il suo peso di acqua distillata (per l'estratto acquoso), di soluzione all'1 $^0/_0$ di NH_3 (per l'estratto acquoso-ammoniacale) e di soluzione all'1 $^0/_0$ di Na_2CO_3 purissimo (per l'estratto alcalino per carbonati). Per preparare l'estratto solforico, invece, trattai i singoli campioni di terra, dapprima, a freddo, con H_2SO_4 purissimo diluito, indi, dopo così lasciati a sè per un giorno, scaldandoli per un'ora a bagno-maria. La quantità di H_2SO_4 impiegata, necessariamente dovette variare da campione a campione. I campioni A e C, per es., a differenza dagli altri due, che non contenevano carbonati, ne contenevano invece in abbondanza, sì da dare effervescenza un'ora o più dopo l'aggiunta dell'acido. Ad ogni modo l'acido adoperato fu, per le diverse terre, in quantità più che sufficiente per disciogliere i composti arsenicali insolubili che esse contenevano.

(1) La reazione, nel mio caso fu abbastanza netta anche in presenza delle sostanze organiche e dei sali contenuti nell'estratto solforico

(2) Lockemann - Chem. Zentr., 1905 I, pag. 1301; P. Spica - Espor. inedite.

La separazione delle terre, così trattate, dai vari solventi che si impiegarono, in modo da ottenerne degli estratti perfettamente limpidi, è un po' difficile. Il metodo Schulze riportato dal Fresenius non sempre bene corrisponde e non sarebbe ad ogni modo adatto per la filtrazione di liquidi solforici. Ho preferito perciò, per ottenere gli estratti solforici limpidi, eseguire la filtrazione alla pompa per lana di vetro ed amianto purissimi. Per gli altri estratti mi corrispose bene la filtrazione, pure alla pompa, adoperando semplicemente filtri doppi di carta resistente e poco porosa e assolutamente priva di arsenico.

La preparazione degli estratti fu fatta in modo d'avere la certezza che tutti i composti arsenicali che potevano venir disciolti dai diversi solventi, fossero completamente asportati dalla terre. Mi assicurai perciò che gli ultimi liquidi di lavaggio non contenessero tracce di As, praticando l'accennata reazione di Gutzeit.

Per la determinazione dell' As nei diversi estratti, ho preferito il metodo già praticato da Blattner e Brasseur per la determinazione dell'As nell'H_2SO_4 ([1]) perfezionato e generalizzato dal Bressanin ([2]) così da poter determinare i composti arsenicali sotto qualsiasi forma, al massimo e al minimo, inorganici ed organici. Non ho adottato i processi fondati sulla precipitazione dell'As sotto forma di solfuro perchè poco consigliabili per minime quantità di As, nè altri fondati sulla volatilizzazione del cloruro di arsenico o elettrolitici, perchè più complicati e non sempre precisi, e neppure le numerose modificazioni al processo Marsh, che, per quanto diano modo di raggiungere un'estrema sensibilità nelle determinazioni, non danno generalmente la certezza che tutto l'As si sia svolto sotto forma di AsH_3, poichè è noto che la presenza di metalli estranei, composti nitrici, solforati, ecc. impediscono la completa trasformazione dei composti arsenicali in AsH_3.

Per applicare il processo Bressanin, trattandosi nel mio caso di terreni che sempre contengono sostanze organiche, era necessario prima procedere alla distruzione di queste.

([1]) Chem. Zentr. 1904, I, pag. 1173.

([2]) Atti del R. Ist. Ven. S. L. A., 1911, Tomo LXX pag. 951-962. Ringrazio vivamente l'A. che mi fornì ogni schiarimento per l'esatta applicazione del suo metodo.

Adottai il processo Breteau [1] fondato sopra l'azione di una corrente di vapori nitrosi, prodotti dal passaggio di SO_2 attraverso HNO_3, sulla sostanza organica mescolata con H_2SO_4 concentrato. I differenti estratti furono dunque ridotti a piccolo volume, concentrandoli a temperatura inferiore a 100°, indi, addizionati con H_2SO_4 concentrato purissimo, sottoponendoli poi a una corrente di vapori nitrosi, secondo il processo anzidetto. La distruzione delle sostanze organiche avvenne generalmente in meno di un'ora. I liquidi ottenuti furono dapprima diluiti con H_2O (con che si ebbe fortissimo sviluppo di ipoazotide) indi concentrati nuovamente fino ad eliminare totalmente i vapori nitrosi, aggiungendo anche, verso la fine dell'operazione, qualche cristallo di urea.

Per ridurre i sali ferrici presenti, si aggiunse qualche c.c. di soluzione satura di SO_2, scaldando poi ancora per alcuni minuti. Gli estratti così trattati furono lasciati raffreddare, filtrati se era il caso (alla pompa per lana di vetro ed amianto, bagnati con H_2SO_4 purissimo a 50° Bé) dal $CaSO_4$ precipitato durante la concentrazione e il raffreddamento, indi, dopo averli portati a una densità fra i 45° e i 50° Bé., vi si aggiunse la decima parte circa in volume di soluzione al 30 % di KI. L'As presente, in qualunque forma si trovi, precipita allora sotto forma di AsI_3, mentre quasi sempre si libera anche una piccola quantità di iodio. Il precipitato si raccoglie su filtro di amianto bagnato con H_2SO_4 a 50° Bé e si libera dalla piccola quantità di iodio che lo impregna, lavandolo con H_2SO_4 della stessa densità e contenente un po' di soluzione KI.

Si scioglie poi il precipitato con acqua raccogliendo la soluzione in una bevuta e, dopo soprassaturazione con $NaHCO_3$ puro, si titola con soluzione $^N/_{100}$ di I, secondo le reazioni:

1) $AsI_3 + 6NaHCO_3 = Na_3AsO_3 + 3NaI + 6CO_2 + 3H_2O$

2) $Na_3AsO_3 + I_2 + H_2O = Na_3AsO_4 + 2HI$

[1]) Chem. Zentr., 1911, I, 845, 1893.

Risultati medii delle determinazioni, riportati a gr. 1000 di terra

ESTRATTI	Camp. A. As in mgr.	Camp. B. As in mgr.	Camp C. As in mgr.	Camp. D. As in mgr.
Estr. acquoso semplice	0,180	tracce	0,750	0,375
» acq.° ammon. 1 %	0,937	1,125	1,687	0,570
» alc.° per Na_2CO_3 1 %	1,125	1,650	1,500	0,750
» solforico	4,500	3,190	5,620	4,125

Anche il processo proposto dal Mai (¹) può servire a separare quasi completamente l'As dalle terre, dopo averne distrutto le sostanze organiche con HCl e $KClO_3$ in presenza di un sale ferrico, precipitando con NH_3 dalla soluzione cloridrica, l'arseniato ferrico prodottosi. È necessario tuttavia, per non aver perdite, che, nella precipitazione, l'NH_3 non sia in eccesso (²) perchè l'arseniato ferrico vi è un po' solubile. Riesce troppo lungo poi quando nelle terre vi sono molti sali di ferro, perchè, quando si precipita l'arseniato ferrico, precipita pure l'idrato in massa gelatinosa e la filtrazione e i lavaggi riescono lunghi e difficili. Più consigliabile è invece, negli estratti acquosi ed acquoso-ammoniacali, che contengono poche sostanze disciolte, distruggere le sostanze organiche (dopo fatta la soluzione solforica dei residui delle evaporazioni) con alcuni cristalli di $KMnO_4$, adottando poi, per la determinazione dell'As, il descritto metodo del Bressanin.

Per concludere, dai risultati analitici suesposti, risulta: α) che il metodo scelto è consigliabile, a preferenza di molti altri, per determinare specialmente quelle piccolissime quantità di As che possono passare dai terreni nelle acque e che sfuggono il più delle volte alle indagini fatte con altri metodi d'analisi; β) che, dunque, i composti arsenicali di alcune terre non sono del tutto insolubili nell'acqua; γ) che infine è confermato che piccole quantità di As si sciolgono nelle soluzioni ammoniacali o di carbonati alcalini, forse perchè può succedere una reazione di doppio scambio fra questi e

(¹) Pharm. Zentr., 1909, pag. 169.
(²) Vedi anche: Lockemann, Pharm. Zentr., 1910, pag. 1132.

gli arseniati di calcio e di ferro che alcune terre contengono, dando origine a un arseniato alcalino solubile, quantunque succeda anche la reazione inversa pel fatto osservato che i composti arsenicali solubili, dopo pochi giorni di contatto colle terre, divengono insolubili [1].

Resta però dunque che, solo gli acidi minerali forti, possono disciogliere la totalità dei composti arsenicali dei terreni e che quindi deve considerarsi come poco probabile il passaggio di *rilevanti* quantità di As da questi nei cadaveri che vi fossero inumati [2]. Nei casi però in cui, per la quantità di As rinvenuta, l'avvelenamento non sia con evidenza dimostrato, è (come è noto) sempre doveroso pel perito tossicologo, determinare quantitativamente l'As nel terreno del cimitero e tener inoltre presente che, quantunque sotto certe condizioni sia molto piccola la quantità di composti arsenicali solubili o che possono divenir tali, non si deve tuttavia escludere che, sia nelle molteplici e complesse reazioni che avvengono per la putrefazione, sia per la natura stessa di alcuni terreni, taluni composti metallici insolubili [3], e fra questi alcuni composti arsenicali, si solubilizzino passando allo stato colloidale od anche, inversamente, possano, se insolubili, da sostanze colloidi esser disciolti [4] con che la possibilità di poter penetrare nel cadavere.

Laboratorio dell'Istit. Chim. Farm. e Tossicol. della R. Univ. di Padova.

(1) **H. Lührig, Pharm. Zentr., 1909, pag. 89-90 — H. Gruner., Chem. Zentr., 1911, II, pag. 783.**
(2) **H. Lührig, Pharm. Zentr., 1909, pag. 535 e segnenti.**
(3) **P. Spica. Chim. Farm. Inorgan., 1.a ediz. pag 940.**
(4) **Nernst. Chimie générale, pag. 486.**

Il terzo principio della termodinamica (¹).

Memoria di LUIGI ROLLA

La diffidenza e l'ostilità colla quale i teorici accolsero la proposizione enunciata nel 1906 da *Walter Nernst* andò in questi ultimi tempi affievolendosi così che qualcuno se ne mostrò un appassionato sostenitore. Realmente i teorici non si scossero dalla loro incredulità per le brillanti conferme sperimentali che dal nuovo principio furono date in sei anni di assiduo e ammirevole lavoro nell'Istituto di chimica fisica di Berlino, ma si appagarono piuttosto di poterlo legittimare ponendosi dal punto di vista cinetico-molecolare, persuasi della ragionevolezza di quell'ipotesi dei *quanti* di energia che ormai, servendo di base all'edificio della nuova meccanica, pervade tutto il campo della fisica.

***

Per poter calcolare l'affinità chimica dei corpi mediante i soli dati sperimentali, *Nernst* ammise che tutti i processi, nei sistemi *condensati* (ossia formati di corpi solidi e liquidi) in prossimità dello zero assoluto, avvengano senza variazione di entropia, cosicchè, per un solo componente,

$$S' - S = \int_0^T \frac{C'_p - C_p}{T} dT \qquad (1)$$

C'_p e C_p indicano, in questa espressione i calori specifici molecolari, a pressione costante, del corpo nei due stati in cui l'entropia è rispettivamente S' e S.

Dalla (1) si ricava che può essere $C'_p = o = C_p$, ovvero $C'_p = C_p$ *per* $T = o$: senonchè, il tendere allo zero dei calori molecolari dei corpi solidi, cristallini e amorfi, risultò un dato di esperienza.

Planck diede una forma più generale al principio e ammise senz'altro che, per ciascun corpo puro solido e liquido, l'entropia, come il calore specifico, tenda ad annullarsi al tendere della temperatura allo zero assoluto, in modo che l'integrale

$$S = \int^T \frac{C_p}{T} dT \qquad (2)$$

abbia per limite inferiore lo zero.

(¹) Discorso letto nella VI Riunione della Società italiana per il progresso delle Scienze (Genova - Ottobre 1912).

Si comprende subito, se si pensa alle formole fondamentali della termodinamica, a quali importanti conseguenze conduca questo postulato.

Se A rappresenta il lavoro massimo che si compie quando la energia complessiva di un sistema diminuisce di ΔU Joule, mentre si fornisce una quantità di calore Q dall'esterno, si ha

$$A = \Delta U - Q$$

per il primo principio.

Q rappresenta il *calore latente* e A, per il secondo principio, è massimo quando il processo è condotto per via isotermica e reversibile. In tal caso, si ha

$$\Delta U - T\Delta S = A$$

essendo

$$\frac{Q}{T} = \Delta S$$

la variazione dell'entropia del sistema.

La funzione

$$F = U - TS$$

rappresenta l'« *energia libera* » di *Helmholtz*. Se il processo fosse condotto, oltre che a temperatura costante, anche a pressione costante p, si avrebbe

$$\Delta U - T\Delta S = p\Delta V$$

essendo ΔV la variazione di volume.

La funzione

$$\Phi = U - \frac{S + pV}{T}$$

che rappresenta il *potenziale termodinamico* del sistema, viene ad essere determinata a meno di una funzione lineare della temperatura assoluta. È facile vedere che, ammesso il principio di *Nernst*, per il quale si viene a stabilire il valore assoluto dell'entropia, la costante indeterminata rimane una sola, ossia quella che riguarda la U. Ma questa è data dalle misure sperimentali dirette.

La funzione Φ, nel caso di un sistema condensato, si ha subito considerando che

$$U + pV = W = \int \left(\frac{dW}{dT}\right)_p dT = \int C_p dT$$

c dunque, per il principio di *Nernst*,

$$\Phi = \int_0^{T'} \frac{C_p}{T}\, dT - \frac{1}{T} \int^{T} C_p\, dT$$

dove la costante arbitraria nasce dal limite inferiore del secondo integrale.

Cosicchè se si vuol calcolare, per esempio, il punto di trasformazione o di fusione di un elemento, basta porre (per la molecola grammo)

$$\Phi' - \Phi = 0$$

e si ha

$$\int_0^{T} \frac{C'_p - C_p}{T}\, dT - \frac{1}{T}\, q = 0$$

dove

$$q = U' - U + p(V' - V)$$

rappresenta il calore fornito alla molecola-grammo del corpo perchè si trasformi, a temperatura e volume costanti, e i simboli muniti di apice si riferiscono alla fase che prende origine dal processo.

Per il calcolo numerico, bisogna conoscere $C'_p - C_p$ e q in funzione della temperatura e per questo si hanno delle formole empiriche.

Per esempio, le temperatura di trasformazione Θ del solfo rombico in monoclino, ammettendo, in base ai dati sperimentali, un andamento lineare dei calori specifici, risulta eguale a 319,5 gradi assoluti, mentre l'esperienza dà 368,4.

Per un gas perfetto, indicando con p la pressione, si ha

$$\Phi = S - \frac{W}{T} = C_p \ln T - R \ln p + i + \frac{b}{T}$$

con R (costante di gas) i, b costanti.

L'espressione

$$S = C_p \ln T - R \ln p + \text{Cost}$$

che, per $T = 0$ assume un valore infinitamente grande, rappresenta l'entropia, il cui valore assoluto non è dunque determinato che a meno di una costante che il principio di *Nernst* permette di determinare. E la costante i assume nella teoria di *Nernst* un significato particolare tanto da poter essere definita come la « *costante*

chimica » del corpo. Si comprende subito che se, con un processo reversibile, il gas è trasformato in solido, il valore di i rimane determinato. E la vaporizzazione viene ad assumere un' importanza fondamentale.

L'espressione che dà il valore di p in funzione della temperatura, ossia permette di calcolare le curve di tensione di vapore, si ricava con un procedimento del tutto simile a quello seguito per il calcolo dei punti di trasformazione. Basta scrivere cioè la condizione perchè liquido o solido e vapore siano in equilibrio. Si ha infine

$$l n p = \frac{C'_p}{R} \, l n T - \frac{\lambda_0}{RT} + \frac{i}{R} + \frac{m'}{mR}\left(\frac{1}{T}\int_0^T C_p dT - \int_0^T \frac{C_p}{T} dT\right)$$

dove apici gli si riferiscono alla fase gassosa, m è il peso molecolare e λ_0 rappresenta il calore di vaporizzazione molecolare allo zero assoluto.

Per temperature sufficientemente piccole, si possono trascurare gli integrali e si arriva così a un'equazione molto semplice in i, dove le altre grandezze sono tutte date dall'esperienza. È necessario qui saper esprimere il calore di vaporizzazione in funzione della temperatura e *Nernst* pone

$$\lambda = \lambda_0 + 3{,}5\ T + \gamma T^2$$

dove il numero 3,5 rappresenta la differenza tra il calore molecolare a pressione costante del vapore e del suo prodotto di condensazione. Questo numero realmente è solo provvisorio e differisce da quello che si ritiene probabile per le recentissime misure.

Colle formole che si ricavano da un'ipotesi siffatta furono calcolate molte curve di tensione di vapore che coincidono quasi esattamente con quelle sperimentali: senonchè bisognerebbe portare una correzione a tutti i valori calcolati, la quale del resto condurrebbe a differenze insignificanti.

Se si avesse una miscela di gas perfetti, sarebbe, come è ben noto

$$\Phi = \sum n_i\left(C_p . l n T - R l n\,(c_i p) + i_i + \frac{b_i}{T}\right) \qquad (4)$$

dove n indica il numero di molecole grammo e c la *concentrazione molecolare* di ciascuna specie gassosa e cioè:

$$c_i = \frac{n_i}{\Sigma n}\ ;$$

i_1, i_2, . — i_i, . . rappresentano le « costanti chimiche » di ciascuna specie molecolare.

Se si imagina ora di considerare una reazione gassosa, la costante di equilibrio

$$K = \frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} \dots}{c'_1{}^{\nu'_1} c'_2{}^{\nu'_2} c'_3{}^{\nu'_3} \dots}$$

(dove le c rappresentano le concentrazioni molecolari delle specie che si formano e le c′ le concentrazioni delle specie che scompaiono; le ν indicano i numeri delle molecole che prendono parte alla reazione) è definita a meno di un fattore costante in cui entrano solo le *i*. Le altre quantità che figurano nell'espressione di *K* risultano tutte dall'esperienza e rappresentano i calori specifici e i loro coefficienti di temperatura, i calori di reazione, e le pressioni parziali.

Il principio di *Nernst* permette dunque, mediante le misure di tensione di vapore, di determinare la costante che la termodinamica lasciava finora indeterminata e di calcolare la costante di equilibrio mediante i soli dati sperimentali.

E ciò vale anche per i sistemi eterogenei costituiti di un numero qualunque *m* di fasi di qualunque natura.

Basta introdurre la (4) e la (3) nella formola generale

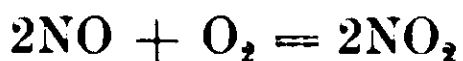
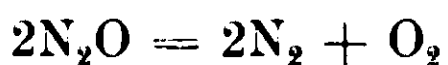
$$\delta\Phi' + \delta\Phi'' + \qquad \delta\Phi''' = 0$$

nella quale gli apici si riferiscono alle fasi.

La mole di lavoro accumulato per la verifica sperimentale di di queste formole è veramente enorme. Oltre le determinazioni precise dei calori specifici a bassa temperatura, vanno notate le misure di tensione di vapore per il calcolo della costante chimica. Nei sistemi condensati, oltre ad alcuni punti di trasformazione, è stata calcolata, in buon accordo coll'esperienza, l'affinità di certi sali inorganici anidri e il ghiaccio, e la forza elettromotrice di parecchi elementi galvanici come l'elemento Ag / AgCl / PCl_2 / Pb /; l'elemento Clarke, ecc.

I sistemi gassosi omogenei furono specialmente studiati per l'importanza enorme delle loro applicazioni tecniche.

Per esempio, furono oggetto di pazienti e laboriose misure le reazioni:

$$2NO = N_2 + O_2$$
$$2N_2O = 2N_2 + O_2$$
$$2NO + O_2 = 2NO_2$$
$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

e poi il processo di fabbricazione dell'acido solforico col metodo catalitico e quello *Deacon* per la preparazione del cloro.

Del resto, le diligenti e fruttuose ricerche della scuola di Berlino riguardano anche la dissociazione del vapor d'acqua e dell'acido carbonico, la formazione degli idracidi alogenici e dell'acido cianidrico dagi elementi, la dissociazione dell'acido solfidrico (ad alta temperatura), la formazione del metano dall'ossido di carbonio e idrogeno e molte altre reazioni della chimica organica, come la scissione dell'alcool etilico in etilene e acqua, la formazione dell'etilene da acetilene e idrogeno, dell'acido formico da ossido di carbonio e acqua, ecc.

Per tutte si ottennero dei numeri concordanti assai bene con quelli ricavati dalla teoria, nonostante le grandi difficoltà delle misure di questo genere per le quali si richiedono dispositivi particolari e abilità sperimentale di primo ordine.

La stessa osservazione va del resto ripetuta per i sistemi eterogenei che furono sottoposti a uno studio diligente.

Per esempio la dissociazione dei carbonati, dei nitrati e dei perossidi, dei cloruri metallo-ammoniacali e dei sali idrati, la forma zione del solfuro di carbonio, del carburo di calcio e di silicio furono oggetto di misure accuratissime.

Eppure molta parte del materiale per una verifica rigorosa della teoria manca ancora: le costanti chimiche sono note soltanto per alcuni corpi, l'andamento dei calori specifici colla temperatura s'ignora nella massima parte dei casi e i calori di reazione sono troppo spesso così incerti da dover essere sottoposti a una faticosa e difficile revisione.

Perciò *Nernst*, introdusse delle formole approssimate che servono per orientarsi nella ricerca degli equilibri quando manchino i dati relativi ai calori specifici; ed è interessante il fatto che, con espessioni molto semplici, si raggiunge talvolta un buon accordo tra i valori calcolati e quelli determinati direttamente.

***

Il principio di *Nernst* ci apparve finora, dal punto di vista analitico dal quale ci siamo posti, come un postulato che potesse servire come condizione atta a determinare una costante d'integrazione; esso però esprime una delle leggi fisiche di maggiore portata.

Una parte esprime un fatto di esperienza. Infatti i calori specifici dei corpi solidi, alla temperatura dell'aria liquida o dell'idrogeno bollente, hanno un valore piccolissimo e tendono ad annullarsi, cosicchè, nel linguaggio cinetico-molecolare, si può dire che le molecole perdono i loro gradi di libertà di mano in mano che vengono raffreddate.

Senonchè, la teoria cinetica classica, cosi come l'hanno concepita *Maxwell e Boltzmann*, non basta per poter prevedere un fatto nuoe insospettato di questo genere: per esso, anche a temperatura bassissima (e anzi, specialmente a temperatura bassissima) il valore del calore specifico a volume costante deve conservarsi eguale a 5,955.

Per mettere d'accordo la teoria coll'esperienza, basta supporre con *Einstein* che il contenuto in energia di un corpo solido debba essere un multiplo intero di una quantità elementare ε, in modo che i corpi, che si immaginano costituiti di sistemi di vibratori, possano solo contenere delle quantità di energia ε, 2ε, 3ε.

Realmente questa ipotesi fu introdotta per la prima volta da *Planck* nella teoria dell'irraggiamento, per poter calcolare lo scambio di energia fra la materia e l'etere, quando egli ammise l'esistenza di risonatori lineari le cui energie possono essere solo multipli interi di

$$\varepsilon = \frac{R}{N} \beta\nu \qquad (5)$$

dove R è la costante dei gas, N è il numero di molecole in una *Mole*, β una costante universale $(4{,}86.10^{-11})$; ν la frequenza del risonatore.

Dal punto di vista qualitativo, si vede subito che, quando la temperatura si abbassa sufficientemente, la quantità di energia posseduta dal corpo è cosi piccola che sta al disotto del *quantum* ε, e i vibratori che lo costituiscono sono dunque in riposo.

Del resto, fissata l'espressione di ε (data dalla (5)) *Einstein* giunse

a rappresentare l'energia complessiva posseduta da un atomo-grammo di un corpo solido (cristallizzato o amorfo) costituito da N par-particelle colla formola

$$E = 3R \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}$$

Dunque il calore atomico a volume costante sarà.

$$C_v = \frac{dE}{dT} = 3R \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} \quad \text{calorie}$$

Intanto da quest'espressione si ricava immediatamente, che se $\frac{T}{\beta\nu} > 0{,}9$, il calore atomico si avvicina al valore normale $3R = 5{,}955$ voluto dalla legge di *Dulong* e *Petit*; se $\frac{T}{\beta\nu} < 0{,}1$ il calore atomico si avvicina allo zero.

D'altronde per piccoli valori di T,

$$C_v = 3R \frac{(\beta\nu)^2}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} T^2}$$

e siccome

$$\lim_{T = +0} \left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} . T^2\right) = \infty$$

si ha subito

$$\lim_{T = +0} C_v = 0$$

Quando si riesca a determinare ν, si viene ad avere un'orientamento per stabilire la validità della legge di *Dulong* e *Petit*. Così per esempio, i metalloidi devono avere una grande ν, perchè, già a temperatura ordinaria, hanno, in generale, C_v assai piccolo. Qui si apre il campo a ricerche sperimentali interessantissime.

I metodi proposti per la determinazione di ν sono parecchi e tutti fondati sopra principii differenti; tutti però portano a risultati assai concordanti. Uno dei più eleganti è quello escogitato da *Lindemann* nel Laboratorio di *Nernst*. Il punto di fusione di un corpo

è caratterizzato dal fatto che le ampiezze delle oscillazioni degli atomi intorno alla loro posizione di riposo diventano dello stesso ordine di grandezza della distanza atomica media r. Si esprime allora l'energia sinetica media in funzione di ν, T_f (temperatura di fusione) r, e si ottiene un'espressione nella quale ν risulta proporzionale alla radice quadrata di

$$\frac{T_f}{mr}$$

essendo *m* la massa atomica. Se si pone il volume atomico V del corpo solido proporzionale alla terza potenza della distanza media r, si ha

$$\nu \text{ proporzionale a } \sqrt{\frac{T_f}{mV^{2/3}}}$$

Con questa formola si ottengono dei valori di ν che coincidono assai bene con quelli ricavati dalla formola (7) misurando i calori specifici. E la determinazione di ν è così ricondotta a quella temperatura di fusione, del peso atomico e della densità.

Che anche i calori specifici dei liquidi diventino, a bassa temperatura, enormemente piccoli, come richiede il principio di *Nernst*, è un fatto che si può dedurre dalla teoria dei *quanti*, quando si consideri che, secondo il *Tammann*, i liquidi, a bassa temperatura, passano in modo continuo allo stato solido (vetroso) per il quale sono applicabili le formole di *Einstein*.

Del resto, l'andamento complicatissimo dei calori specifici dei liquidi colla temperatura è ben lungi dall'essere sufficientemente studiato.

Per un gas monoatomico, l'ipotesi dei *quanti* non muta nulla nelle formole della teoria cinetica classica, perchè la frequenza dei vibratori che lo costituiscono si riduce a zero, ossia le particelle assumono la sola energia di traslazione, in modo continuo. E il calore specifico a volume costante, almeno per temperature non enormemente elevate, è uguale a $^3/_2$ R = 2,978.

Senonchè, se si considera, per es., una molecola biatomica, si vede subito che, oltre a un'energia cinetica di moto traslatorio ed una energia di vibrazione, gli atomi possono assumere, all'aumentare della temperatura, un energia di rotazione.

Generalizzando per un gas n- atomico, se si ammette che anche

questa energia di rotazione sia assunta per *quanti*, si arriva, come ha dimostrato *Nernst*, a un'espressione del calore molecolare a volume costante costituita di tre termini, il primo dei quali riguarda l'energia di traslazione: l'altro quella di rotazione e l' ultimo quella oscillatoria.

In generale si può dire che, per es., nei gas biatomici, l'energia di rotazione comparisce a temperatura elevata: raffreddando, un rapido decrescere di questa energia sarà indice che la distanza fra gli atomi è piccola e piccola la loro massa,

È prevedibile dunque, sopratutto per l'idrogeno un comportamento eccezionalmente favorevole per la conferma di questi risultati teorici.

E invero, il calore molecolare a volume costante dell'idrogeno, già a temperatura ordinaria, è più piccolo di quello dell'aria e a bassa temperatura decresce rapidamente fino a raggiungere un valore limite che, al disotto di 60 gradi assoluti, si mantiene costante ed è precisamente il calore molecolare di un gas monoatomico.

Ma questo risultato, estremamente interessante, è in accordo solo qualitativo colla teoria, giacchè le formole che si ricavano dall'ipotesi dei *quanti* prescrivono una diminuzione meno rapida del calore molecolare al decrescere della temperatura.

Prima di risolvere l' importante quistione coll' introduzione di nuove ipotesi e di nuovi termini nell'espressione di C_v è necessario attendere i risultati delle esperienze sopra altri gas.

***

Intanto, ritornando ai corpi solidi, la formola di *Einstein* non rappresenta quantitativamente l'andamento dei calori atomici, quando la temperatura abbia raggiunto dei valori assai bassi.

Per esempio, per il rame (per cui si trova $\beta\nu = 240$), si hanno dei valori di questo genere:

T	Calore atomico a vol. cost.			
88	Calc.	3,31	trov.	3,38
33,4	»	0,234	»	0,538
22,5	»	0,023	»	0,223

Nernst, in collaborazione con *Lindemann*, provò per tentativi a sostituire la formola di *Einstein* con l'altra:

$$C_v = \frac{3}{2} R \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}}-1\right)^2}$$

Per dimostrare la validità di questa espressione confrontando i valori calcolati con quelli dati direttamente dall'esperienza, (la quale si eseguisce a pressione costante) si trasforma C_v in C_p mediante una relazione fondamentale che si ricava dalle formole della termodinamica. E si trova, per es., per il rame, un accordo mirabile, dimostrato da questi numeri:

T	C_p calc.	C_p trov.
23,5	0,15	0,22
33,4	0,59	0,54
88,0	3,39	3,38
234,0	4,65	4,57
290,0	5,75	5,79
450,0	6,03	6,09

Per altri metalli, per alcuni metalloidi, (come il diamante) e per alcuni sali, come il KCl, NaBr, HgCl, si ha pure una concordanza meravigliosa tra il calcolo e l'esperienza.

Quanto al significato dalla formula di *Nernst-Lindemann*, esso si può ricavare considerandola sotto la forma integrata.

Infatti si ha

$$E = \frac{3}{2} R \left(\frac{\beta\nu}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)} + \frac{\frac{\beta\nu}{2}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)} \right)$$

la quale esprime che l'energia complessiva del corpo solido è composta di due parti diseguali che, al crescere della temperatura, tendono ad eguagliarsi. E si può ammettere che, conformemenie a quello che richiede anche la vecchia teoria, l'energia sia in parte cinetica e in parte potenziale, a bassa temperatura, anche la seconda forma passi nella prima. Del resto, anche le formole della teoria dei *quanti* a temperatura sufficientemente alta, si riducono a quella della vecchia teoria. E così si potrebbe dire che, a temperatura molto bassa, gli atomi dei corpi solidi non eseguiscano delle oscillazioni, ma soltanto subiscano uno spostamento dalla loro posi-

zione di riposo e l'assorbimento dell'energia necessaria a questo spostamento avverrebbe per *mezzi quanti.*

È inutile indugiarsi a enumerare le obiezioni che si potrebbero fare a queste concezioni: è piuttosto necessario considerare la formula di *Nernst-Lindemann* (come del resto anche quella di *Einstein*) come un utile strumento di calcolo e non chiedere all'ipotesi dei *quanti* più di quello che essa possa realmente dare.

Certamente, per quanto abbia un vero significato solo nel caso dei fenomeni periodici, essa ha sempre qualcosa che ripugna al nostro senso fisico, tanto più se la generalizziamo estendola all'universo. Il quale, secondo l'ipotesi, dovrebbe passare da uno stato all'altro mediante dei salti bruschi, in modo che i diversi istanti nei quali esso rimarrebbe nello stesso stato non si potrebbero distinguere l'uno dall'altro. Il tempo varierebbe dunque in modo discontinuo e si avrebbero così, oltre gli *atomi di energia,* gli *atomi di tempo.*

E l'entropia di un sistema isolato cresce a salti bruschi, secondo la teoria dei *quanti.*

La teoria cinetica di *Boltzmann,* aveva stabilito che ogni processo spontaneo sia caratterizzato dal fatto che il sistema che ne è la sede passi da uno stato meno probabile a uno stato più probabile, cosicchè l'universo debba tendere verso l'assetto che è probabile al massimo grado.

L'entropia è quella funzione che dà una misura della stabilità di un sistema, in modo che, tanto meno un sistema è soggetto a subire delle trasformazioni, ossia ad assumere un assetto più stabile, quanto più grande è la sua entropia. La quale risulta, secondo la formole della teoria cinetica, proporzionale al logaritmo della probabilità che le particelle assumano una certa disposizione compatibile colle condizioni alle quali il sistema è sottoposto.

Si definisce così, a meno di una costante, l'entropia.

La teoria dei *quanti* determina questa costante e dice che, nei sistemi *condensati* solidi, l'entropia deve tendere a zero coll'avvicinarsi della temperatura allo zero assoluto.

Cosicchè, per una data quantità di energia, allo zero assoluto, nei sistemi condensati, la probabilità che le particelle che li compongono abbiano un dato assetto, è uguale all'*unità,* ossia è possibile un solo assetto molecolare.

Le molecole infatti si trovano nell'assoluto riposo. E questo è il

significato cinetico-molecolare del principio di Nernst, il quale dunque risulta dalle formole di *Planck-Einstein*. Infatti *Planck* trovò per l'entropia di un corpo solido, costituito di risonatori spaziali con un'unica frequenza ν,

$$S_a = 3R\left(\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)}\cdot\frac{\beta\nu}{T} - ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)\right)$$

dove non figura alcuna costante arbitraria. Se si sviluppa in serie quest'espressione, e si trascurano, per piccoli valori di T, tutti i termini all'infuori del primo, si ha

$$S_a = 3R\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}.T}$$

Ma

$$\lim_{T=0}\left(\frac{-\frac{\beta\nu}{T}}{e\ \ T^n}\right) = \infty \text{ (per n } = 1, 2, 3 \ldots)$$

e dunque

$$\lim_{T=0} S_a = 0$$

Senonchè, effettivamente, l'entropia di un corpo solido non potrà mai annullarsi per il fatto che, per il secondo principio della termodinamica, è impossibile imaginare un processo finito per il quale lo zero assoluto possa essere raggiunto.

Dal punto di vista dell'ipotesi dei *quanti*, bisogna dunque dire che non sia possibile togliere gli ultimi *quanti* di energia a un corpo solido, precisamente come non si può togliere le ultime tracce di sostanza sciolta da un solvente.

Una semplice considerazione di un ciclo di *Carnot* descritto tra due isoterme $T = 0$ e ΔT e due adiabatiche porterebbe alla conclusione che è impossibile ideare un processo finito per mezzo del quale un corpo solido possa essere raffreddato fino allo zero assoluto. Ora, ammesso come fatto di esperienza che i calori specifici *tendano ad annullarsi* al tendere a zero della temperatura, si può porre

$$C = C_0 + aT + bT^2 + \ldots$$

con C_0, a, b, costanti. Se anche i coefficienti di temperatura non sono piccolissimi al diminuire di T, si trova che, colla *compressione adia-*

batica, si riuscirebbe a raffreddare un corpo solido fino allo zero assoluto, in contraddizione col secondo principio, se il *coefficiente di ditatazione* non *tendesse* a zero all'abbassarsi della temperatura.

Ma questa è una conseguenza immediata del principio di *Nernst*. I lavori di *Grüneisen* e le esperienze recentissime di *Lindemann* lo hanno dimostrato in modo non dubbio.

E poi, si dimostra facilmente che, affinchè una trasformazione chimica qualunque possa effettuarsi in modo che un corpo solido non venga raffreddato fino allo zero assoluto, non basta che $lim C_v = O$ ma bisogna che il processo si svolga, nelle vicinanze dello zero assoluto, senza variazione di entropia.

Si può dunque annunciare il principio di *Nernst* anche dicendo che « *non è possibile, mediante un processo finito qualunque, raffreddare un corpo solido fino allo zero assoluto* ».

Così esso viene ad assumere il suo vero carattere di legge sperimentale che non è possibile respingere *a priori* in base a investigazioni metafisiche, precisamente come la legge della degradazione dell'energia.

Solfati anidri

Nota II di G. CALCAGNI.

Nella prima nota su questo argomento [1] trattammo della formazione dei solfati doppi anidri possibili, nelle condizioni in cui si svolge l'analisi termica, tra $CaSO_4$ ed $Na_2 SO_4$; nella presente ci occupiamo della formazione di solfati doppi anidri possibili tra $Ba SO_4$ e K_2SO_4, $Ba SO_4$ ed Na_2SO_4 nelle stesse condizioni sperimentali.

Molto estesa come abbiamo veduto, era la letteratura che riguardava il caso precedente, mentre, per quanto a noi consta, è nulla nel caso attuale. La ragione di questo forse si deve ricercare da una parte nella insolubilità quasi completa del solfato di bario, che ha impedito di poter studiare la formazione di solfati doppi con quelli alcalini per cristallizzazione da miscugli di soluzioni; dall'altra nella mancanza in natura di questi solfati doppi, il che ha tolto allo stu-

[1] Rend. della R. Acc. dei Lincei. Scienze fis. e mat., vol. XLX, serie 5ª, 2° sem., pag. 422 (1910).

dio ogni interesse geologico. L'unico lavoro che si trova nella letteratura in proposito è quello di Le Chatelier (1), nel quale l'autore descrive soltanto la curva di fusione $BaSO_4$-Na_2SO_4, di cui però non dà alcuna spiegazione dettagliata.

Le difficoltà incontrate in queste esperienze sono state notevoli se si pensa che a forti differenze di concentrazioni delle masse fuse corrispondevano differenze di temperature appena sensibili, il che richiese ripetute determinazioni su miscugli sempre nuovi per poter stabilire con precisione le discontinuità che si manifestano nei diagrammi. Il solfato di bario verso 1200° incomincia a decomporsi, e perciò non fu possibile l'esame di masse fuse oltre il 70 % di $BaSO_4$.

I prodotti adoperati erano purissimi e completamente anidri. I miscugli erano tutti del peso complessivo di 25 grammi. Questi venivano fusi in un forno elettrico a resistenza di platino, appositamente costruito, il quale poteva portarsi fino ad oltre 1300°. La misura delle temperature si faceva con una pinza termoelettrica, Platino/Platino-Rodio e con un pirometro a registrazione ad impulso elettrico, il cui millevoltmetro era del tipo Deprez-Arsonval costruito da Siemens ed Halske; esso indicava la temperatura ogni 12" e svolgeva 400 mm. di striscia ogni ora.

Il punto di fusione del Na_2SO_4 è 887°, temperatura identica a quella trovata nel precedente lavoro; il suo punto di trasformazione enantiotropica però è 250° invece di 234°. Il punto di fusione di K_2SO_4 è 1066° e il suo punto di trasformazione è 590°; R. Nacken (2) dà 1076° punto di fusione, e 595° quello di trasformazione; Heycock e Neville punto di fusione 1066,5° (3); Mc. Crac 1066,1° (4). Il punto di fusione del $BaSO_4$ non si è potuto determinare direttamente poichè si decompone; per estrapolazione in entrambi i diagrammi si è ottenuto 1345°.

Sistema $BaSO_4$—Na_2SO_4

I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella I e diagramma fig. 1.

(1) Ann. des Mines, serie 9. tomo *11*, pag. 209 (1897).
(2) Nachr K. Ges. Wiss. Göttingen (1907) 602.
(3) Journ. Chem. Soc., *67*, 160.
(4) Ann. Phys. (3) *55*, 95.

TABELLA I.

Na_2SO_4 % in peso	$BaSO_4$ % in peso	Mol. % Na_2SO_4	Mol. % $BaSO_4$	Temperatura iniziale di cristallizzazione	Temperatura eutettica	Temperatura di decomposizione delle soluzioni solide	Temperatura di trasformazione
100	0	100	0	887°	—	—	250°
95	5	96,83	3,17	895	—	337°	230
90	10	93,67	6,33	905	—	620	—
85	15	90,30	9,70	913	—	665	230
80	20	86,80	13,20	917	—	750	230
78,4	21,6	85,72	14,28	921	—	770	230
75	25	83,13	16,87	917	—	820	230
71	29	80,09	19,91	—	913°	—	230
70	30	79,30	20,70	917	913		230
68	32	77,74	22,26	925	913	—	220
66	34	76,13	23,87	940	913	—	230
65	35	75,31	24,69	950	913	—	230
60	40	71,13	28,87	987	913	—	230
55	45	66,76	33,24	1008	913	—	230
50	50	62,16	37,84	1037	913	—	225
45	55	57,34	42,66	1070	913	—	230
40	60	52,27	47,73	1110	915	—	220
35	65	46,99	53,01	1140	920	—	225
30	70	41,32	58,68	1162	925	—	—
20	80	29,11	70,89	pastoso a 1300°		—	—
0	100	0	100	(1315°)	—	—	

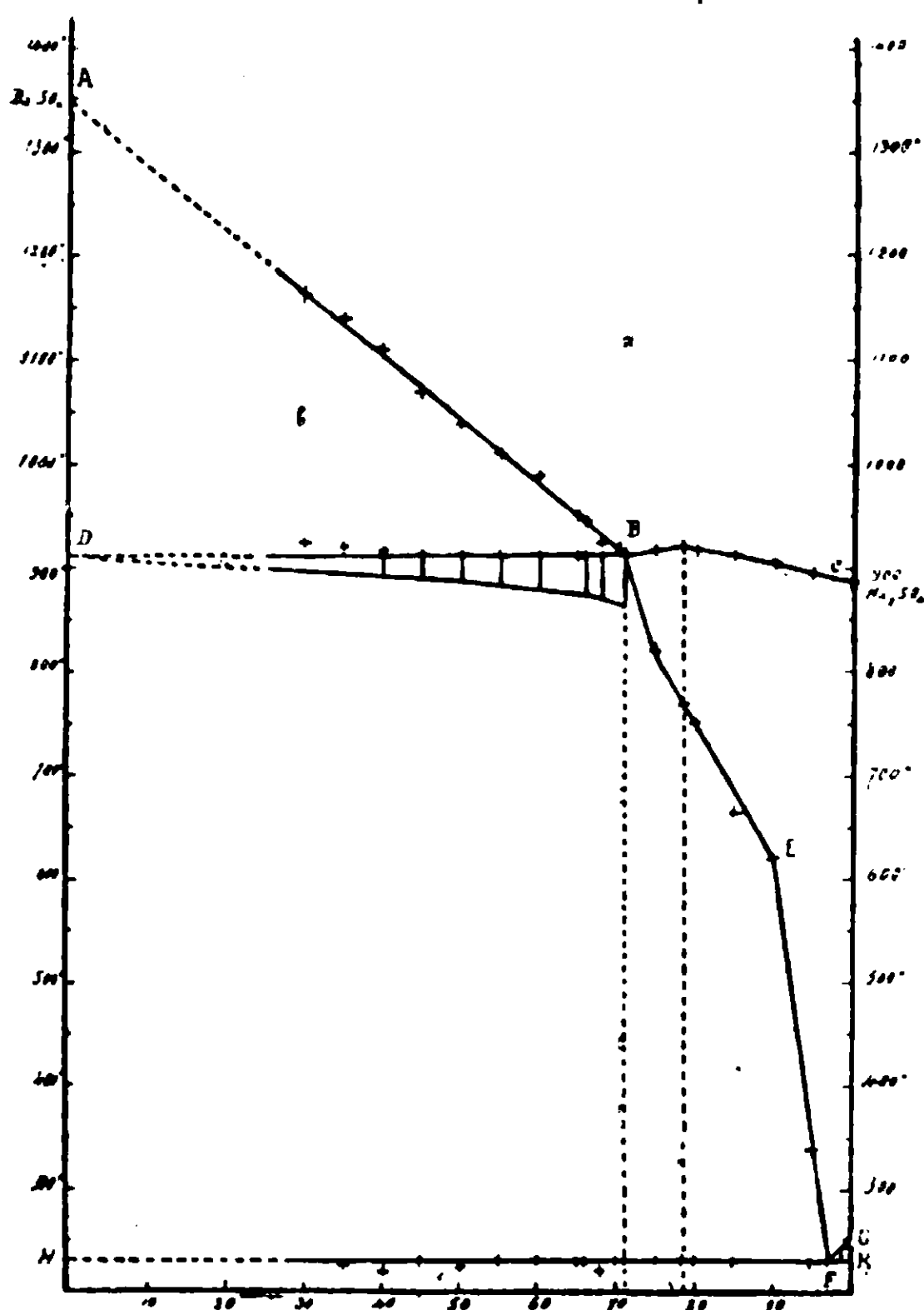



FIG. 1.

La temperatura di fusione del Na_2SO_4 per aggiunta di $BaSO_4$ cresce invece di diminuire come avviene nelle sostanze isomorfe. Ma questo accrescimento si verifica fino alla concentrazione di 21,6 $^0/_0$ $BaSO_4$ che fonde a 921°; da questo punto aumentando il contenuto $BaSO_4$ si hanno abbassamenti di temperatura appena sensibili fino al miscuglio con 29 $^0/_0$ $BaSO_4$ che fonde a 913°; questa piccola differenza di temperatura si è ritrovata costantemente.

Da questo punto la curva sale senza discontinuità verso il punto di fusione del $BaSO_4$. La curva descritta da Le Chatelier (loc. cit.) presenta anch'essa lo stesso aspetto della nostra con una leggerissima convessità in alto, quasi negli stessi limiti di concentrazione; non si può dire però a quale miscuglio corrisponda il punto più elevato di detta convessità, nè a quale il punto eutettico, poichè, come ho già detto, l'autore non ha fatta alcuna descrizione di questo diagramma.

Questo massimo appena sensibile e molto schiacciato corrisponderebbe ad un composto della formula $BaSO_4 . 6 Na_2SO_4$, le cui percentuali di Na_2SO_4 e $BaSO_4$ sono rispettivamente 78,51 % e 21,49 %. Ma di solfati doppi di questo tipo, per quanto a me consta, non se ne hanno esempi; quindi potrebbe darsi che questo massimo sia della stessa natura di quello trovato nel successivo diagramma. Intanto sia per la sensibilità degli apparecchi di misura adoperati, sia per la piccola differenza di temperatura tra il punto massimo e il minimo, nessuna precisa conclusione si può trarre da questi dati. Quello che è certo è che nessuno dei tipi di solfati doppi finora descritti comparisce su questo diagramma.

Le masse fuse hanno tutte un aspetto omogeneo.

Le curve descritte presentano quasi tutte tre punti di fermata, tranne quelle del miscuglio con 71 % Na_2SO_4 che ne presenta due: la temperatura di cristallizzazione dell'eutettico e quella di trasformazione. Le curve tra 71 % Na_2SO_4 e Na_2SO_4 puro hanno un primo punto corrispondente alla cristallizzazione iniziale. un secondo alla temperatura di decomposizione delle soluzioni solide, un terzo alla temperatura di trasformazione di Na_2SO_4. Le altre curve presentano un primo punto di fermata corrispondente alla cristallizzazione primaria di Ba SO_4, un altro all'eutettico, ed un terzo alla temperatura di trasformazione di Na_2SO_4.

Nel diagramma descritto si distinguono i seguenti campi:

a) campo d'esistenza della fase liquida omogenea;

b) » d'equilibrio tra $BaSO_4$ e fase liquida;

c) » d'esistenza delle soluzioni solide;

d) » d'equilibrio delle soluzioni solide *c* e α - Na_2SO_4 - Ba SO_4;

e) campo d'esistenza di β - Na_2SO_4 - $BaSO_4$;

f) » d'equilibrio tra soluzioni solide *c* e β - Na_2 SO_4 - Ba SO_4.

Sistema $BaSO_4$ - K_2SO_4

I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella II e diagramma fig. 2.

TABELLA II.

K_2SO_4 % in peso	Ba SO_4 % in peso	Mol. % K_2SO_4	Mol. % Ba SO_4	Temperatura iniziale di cristallizzazione	Temperatura eutettica	Temperatura di decomposizione delle soluzioni solide	Temperatura di trasformazione
100	0		100	1066°	—	—	590°
95	5	9 23	3,77	1075	—	—	565
90	10	93,35	6,65	1080	—	695°	565
85	15	88,38	11,62	1075	—	787	565
80	20	82,28	17,72	1068	—	850	565
75	25	80,07	19,93	1055	—	935	565
70	30	75,76	24,24	1045	—	1005	570
65	35	71,33	28,67	1032	1015°	—	565
60	40	66,77	33,23	—	1015	—	565
55	45	62,08	37,92	1040	1015	—	570
50	50	57,26	42,74	1070	1015	—	565
45	55	52,29	47,71	1090	1020	—	565
40	60	47,18	52,82	1125	1020	—	565
35	65	41,90	58,10	1150	1015	—	560
30	70	36,50	63,50	1175	1020	—	—
0	100	0	100	(1345)	—	—	—

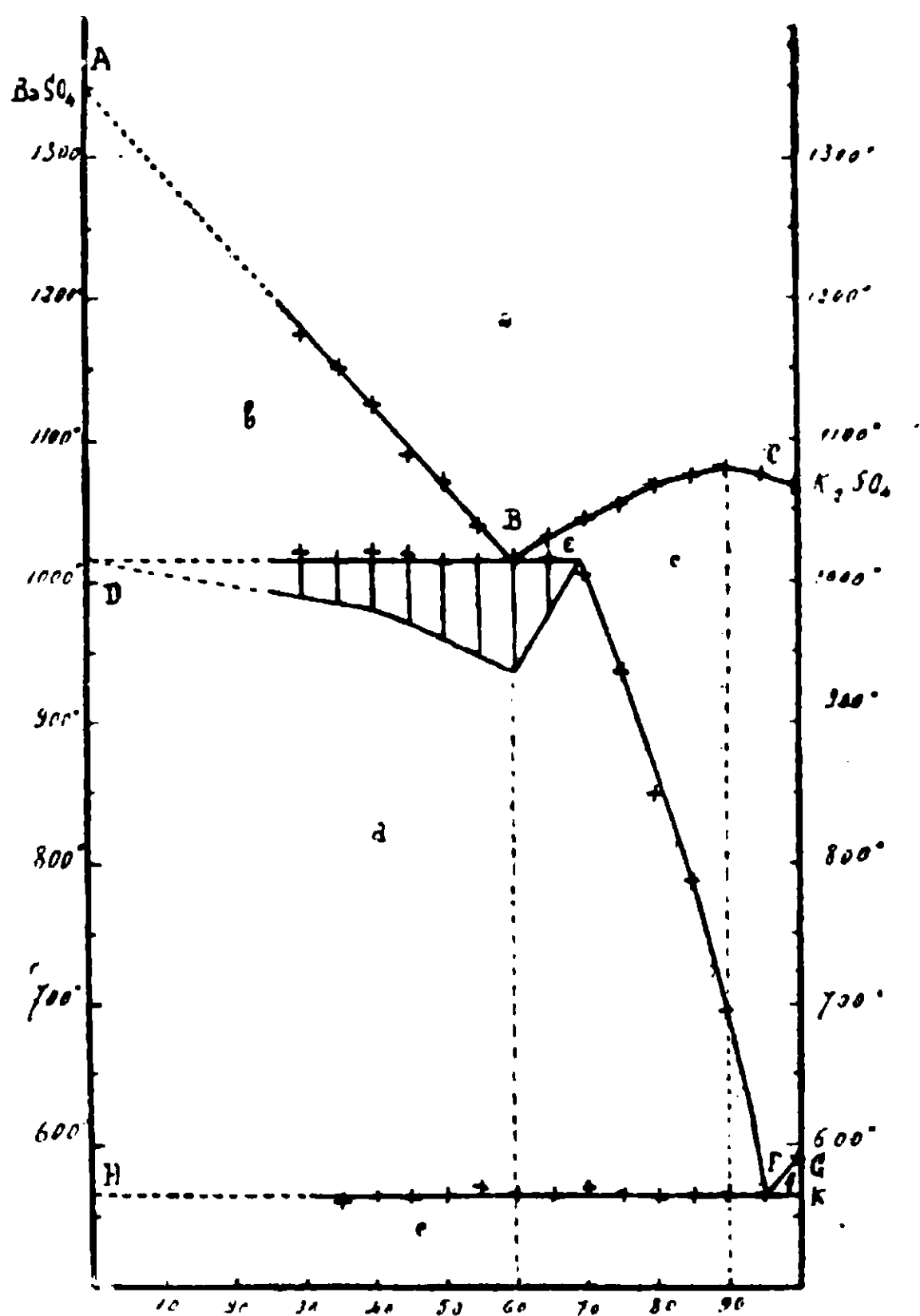



Fig. 2.

Anche in questo caso l'aggiunta di $BaSO_4$ invece di far diminuire il punto di fusione di K_2SO_4, lo fa crescere, però presto si raggiunge un massimo di temperatura alla concentrazione 90 % K_2SO_4; oltre questa concentrazione la temperatura di fusione si abbassa sempre più fino a raggiungere 1015° alla concentrazione 60 % K_2SO_4, questa è la temperatura eutettica. Oltre questo punto la temperatura cresce con la concentrazione in $BaSO_4$ fino al punto di fusione di questo. Quindi l'unico fenomeno che ripetutamente si è trovato costante è la presenza di un massimo alla temperatura di 1080° e alla concentrazione di 90 % K_2SO_4 e 10 % $BaSO_4$. È fuori dubbio che questo massimo non corrisponda ad un composto, poichè esso risulterebbe di circa 14 molecole di K_2SO_4 per una di $Ba\,SO_4$: inoltre sulla curva di trasformazione dovrebbe apparire un massimo,

il che non si verifica nel nostro caso [1], essa resta costantemente la stessa; nè si può accertare se la sua composizione sia o no una funzione della pressione avendo da fare con sistemi condensati. Però esempi di massimi sulla curva di fusione non corrispondenti a composti se ne hanno: Masuni Chikashigè [2] nel diagramma Bi - Tl trova due massimi che non corrispondono a composti. G. von Hevesy [3] nel diagramma KOH - RbOH trova anche due massimi per i quali non si è potuto decidere se corrispondano o no a composti, venendo meno tutti i criteri indiretti possibili in casi simili. Quindi si deve concludere che questo è un massimo che si presenta sulle curve di fusione di una serie di cristalli misti, in cui non valgono più le leggi dell'abbassamento del punto di fusione: e la presenza di un composto non è dimostrata nè da massimo nè da minimo.

Tutte le curve di raffreddamento di questo sistema in generale presentano tre gomiti, tranne quella corrispondente a 95 % K_2SO_4, che perciò rappresenta l'eutettico della curva di decomposizione delle soluzioni solide, e quella corrispondente a 60 % K_2SO_4, che è il miscuglio eutettico della curva di fusione. Le curve fino al 70 % K_2SO_4 hanno un gomito corrispondente alla cristallizzazione di cristalli misti, uno alla temperatura di decomposizione di soluzioni solide e un punto di trasformazione del K_2SO_4. Le curve che vanno dal 60 % K_2SO_4 fino a $BaSO_4$ puro presentano una temperatura di separazione primaria di $BaSO_4$, una temperatura eutettica e una di trasformazione di K_2SO_4.

Quindi il diagramma risulta dei seguenti campi:

a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
b) » d'equilibrio tra $BaSO_4$ e fase liquida;
c) » d'esistenza delle soluzioni solide di K_2SO_4;
d) » d'equilibrio delle soluzioni solide *c* e α-K_2SO_4-$BaSO_4$;
e) » d'esistenza di β - K_2SO_4 - $BaSO_4$;
f) » d'equilibrio tra soluzioni solide *c* e β - K_2SO_4 - $BaSO_4$:

Concludendo nei diagrammi su descritti vi è comparsa di un massimo che nel caso del $BaSO_4$ - Na_2SO_4 pare non corrisponda ad un composto e sia della stessa natura di quello che comparisce

(1) C. H. Desch, Metallography, pag. 63; R. Ruer, Metallografie, p. 180.
(2) Zeit. f. anorg. Ch. 51, 328.
(3) Zeit. f. phys. Ch. 73, 667.

nel sistema $BaSO_4$ - K_2SO_4, che in parte costituisce un tipo di curva già discussa teoricamente da Roozeboom, ma non frequente nella pratica; questa però non è la prima volta che si incontri.

Le complicate reazioni che si possono svolgere tra queste sostanze allo stato solido in queste condizioni non si possono stabilire appunto perchè, se avvengono, il loro effetto termico deve essere nullo o piccolissimo.

Roma - Laboratorio Chimico della Sanità.

Solfati anidri

Nota III di G. CALCAGNI

In questo lavoro mi sono occupato della formazione di solfati doppi anidri possibili tra $SrSO_4$ e K_2SO_4, $SrSO_4$ e Na_2SO_4, nelle stesse condizioni sperimentali del precedente [1].

I solfati doppi noti finora che $SrSO_4$ forma con i solfati dei metalli alcalini sono quelli del tipo $R'_2SO_4 . R''SO_4$. Il sale $K_2SO_4 . SrSO_4$ fu ottenuto prima da H. Rose [2] agitando $SrSO_4$ in soluzione di K_2SO_4. In seguito M. Barre [3] ne ha studiato il campo di esistenza arrivando alla conclusione che altro composto con K_2SO_4 non si ottiene nell'intervallo di temperatura tra 0° e 100° C. Il sale è stabile e M. Barre l'ha ottenuto cristallizzato aggiungendo ad una soluzione di K_2SO_4 una soluzione di $SrSO_4$; questo fatto dimostra che la solubilità di $SrSO_4$ si abbassa per aggiunta di K_2SO_4. Il sale $(NH_4)_2SO_4 . SrSO_4$ fu anche preparato da H. Rose [4] e studiato poi da M. Barre (loc. cit.); è molto simile al precedente. Il campo di esistenza del sale di ammonio è meno esteso; esso si decompone facilmente, è stabile solo in soluzione satura di $(NH_4)_2SO_4$. Sali corrispondenti a questo tipo e ad altri di solfati doppi possibili, non sono stati ottenuti nelle stesse condizioni sperimentali con Na_2SO_4.

I diagrammi qui riportati presentano maggiore interesse di quelli

(1) R. Acc. dei Lincei, scienze fis. e mat., vol. XXI, serie 5, 483.
(2) Pogg. Ann. Phys. Ch. *93*, 594 (1854).
(3) Compt. rend. de l'Acad. des sciences, *149*, 292.
(4) Pogg. Ann. Phys. Ch. *110*, 296 (1860).

ottenuti con $BaSO_4$, perchè sono più complessi e maggiori conclusioni da essi si sono tratte.

Il punto di fusione del $SrSO_4$ per quanto non sia molto elevato e perciò facilmente raggiungibile con i mezzi a mia disposizione, tuttavia non mi è riuscito di determinarlo direttamente per la rapida decomposizione che subisce oltre i 1200°. La massa in principio pastosa, persistendo nel riscaldamento, diventa sempre più densa; lo stesso fenomeno si verifica in miscugli più ricchi in $SrSO_4$ sì che non sono potuto andare oltre il 20 °/₀ circa di solfato alcalino.

La temperatura di fusione di $SrSO_4$ determinata in entrambi i diagrammi per estrapolazione dei due ultimi punti, risulta di circa 1220°-25°; probabilmente sarà questa, poichè oltre i 1200° il solfato di stronzio comincia a rammollirsi, ma non essendo possibile mantenere l'ambiente a temperatura costante durante il tempo necessario per la fusione, rapidamente si decompone.

Sistema $SrSO_4$ — Na_2SO_4.

I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella I e diagramma fig. 1.

TABELLA I.

Na_2SO_4 % in peso	$SrSO_4$ % in peso	Mol. % Na_2SO_4	Mol. % $SrSO_4$	Temperatura iniziale di cristallizzazione	Temperatura eutettica	Temp. di decompos delle soluzioni solide	Temper. di trasformazione
100	0	100	0	887°	—	—	234
97	3	97,76	2,34	913	—	—	219
95	5	96,09	3,91	920	—	—	224
93	7	94,50	5,50	928	—	—	211
90	10	92,09	7,91	938	—	—	—
85	15	88,00	12,00	952	—	—	219
82	18	85,48	14,52	955	—	—	224
80	20	83,80	16,20	960	—	—	224
78	22	82,09	17,91	962	—	575	—
75,48	24,52	79,92	20,08	965	—	—	224
75	25	79,50	20,50	965	—	—	229
73	27	77,76	22,24	967	—	680	209
70	30	75,11	24,89	973	—	695	219
68	32	73,32	26,68	965	—	760	224
65	35	70,60	29,40	963	—	800	224
62	38	67,87	32,13	958	—	842	229
60	40	65,99	34,01	957	—	856	219
58	42	64,10	35,90	956	—	885	—
55	45	61,24	38,76		955	—	224
53	47	59,32	40,68	973	955	—	224
52	48	58,35	41,65	988	955	—	—
50	50	56,39	43,61	1000	955	—	214
45	55	51,40	48,60	1017	955	—	214
40	60	46,29	53,71	1075	955	—	216
35	65	41,05	58,95	1127	955	—	216
30	70	35,66	64,34	1140	955	—	224
25	75	30,12	69,88	1155	965	—	—
20	80	24,43	75,57	a 1300° pastoso			
0	100	0	100	(1225)	—	—	—

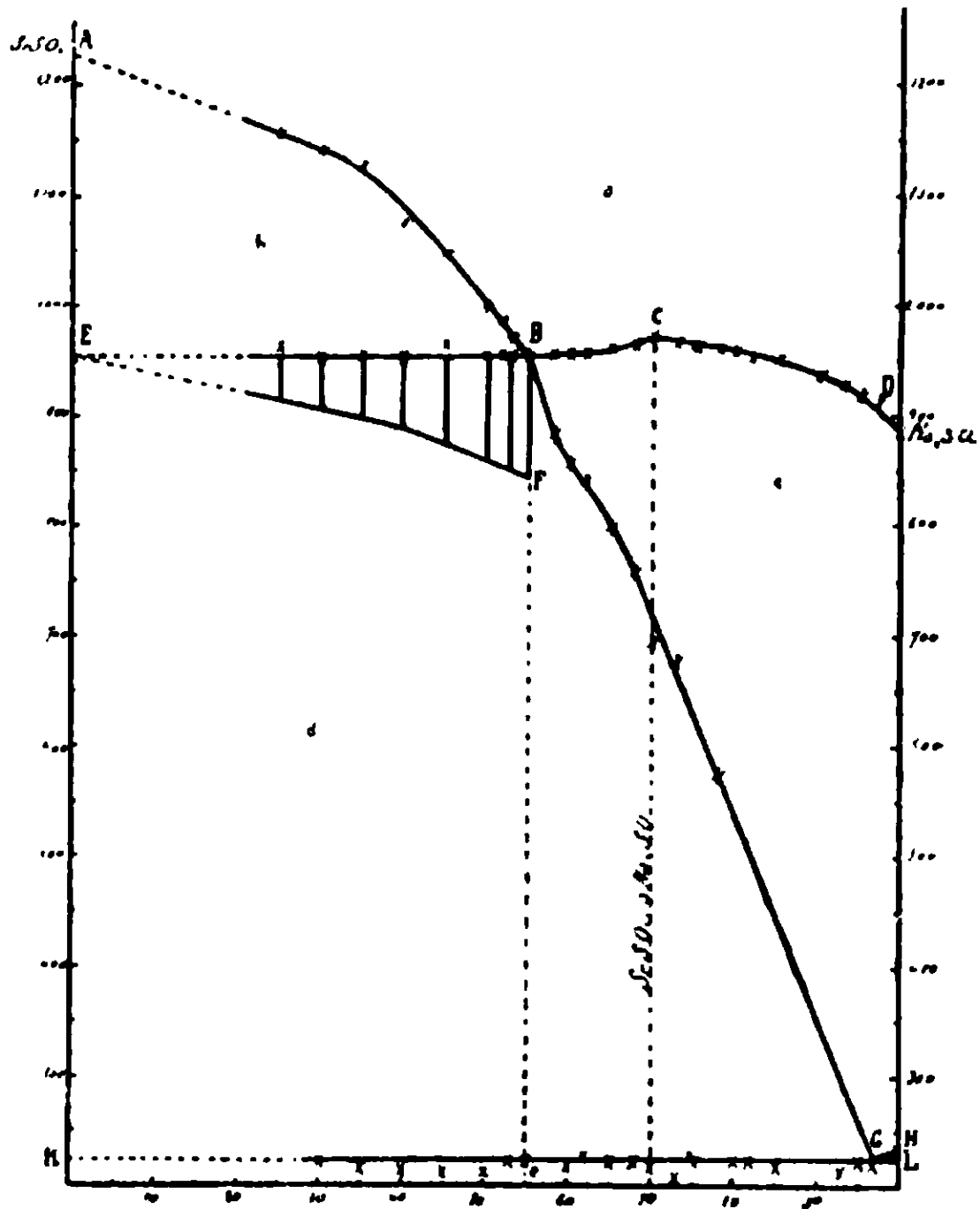



Fig. 1.

Secondo il solito aggiungendo $SrSO_4$ a Na_2SO_4 la temperatura di fusione di questo s'innalza; ma questa volta in modo più sensibile che nei casi precedenti. Questo innalzamento, crescendo il contenuto in $SrSO_4$, diviene sempre meno notevole, sı che la curva si schiaccia quasi al suo punto massimo, 973°. Ma questo massimo in modo non dubbio apparisce alla concentrazione di circa 70 % Na_2SO_4 e 30 % $SrSO_4$. Oltre questo punto la temperatura si abbassa fino al minimo, 955°, l'eutettico, al quale corrispondono le concentrazioni di 55 % Na_2SO_4 e 45 % $SrSO_4$. Dal minimo la curva sale senza discontinuità, aumentando il contenuto di $SrSO_4$, fino al punto di fusione di questo.

Dunque sulla curva di fusione comparisce un massimo, al quale corrisponde un solfato doppio del tipo $SrSO_4 . 3Na_2SO_4$, le cui concentrazioni in peso sono 69,89 % Na_2SO_4 e 30,11 % $SrSO_4$. Ma noi siamo nel campo dei cristalli misti dove vengono meno tutti gli espedienti che in generale stabiliscono in modo preciso la formazione di un composto. Che questa però probabilmente sia avvenuta noi lo deduciamo da diverse considerazioni. I solfati di calcio e di magnesio

formano con i solfati alcalini composti di questo tipo nelle stesse condizioni sperimentali; perciò è facile che lo formi anche $SrSO_4$; per es. $CaSO_4 . 3Na_2SO_4$ [1], $MgSO_4 . 3Na_2SO_4$ la Vanthoffite [2]. Si potrebbe obbiettare che sulla curva di trasformazione di Na_2SO_4 non apparisce alcun fenomeno in corrispondenza del massimo. Ma che vi siano casi in cui si è trovato un corrispondente massimo sulla curva di trasformazione non implica che la sua assenza possa costituire una solida ragione per escludere la formazione di un composto quando questo corrisponda ad un tipo possibile sia riscontrato in natura, sia ottenuto artificialmente. Inoltre un corrispondente tenomeno sulla curva di trasformazione potrebbe anche esistere nel caso attuale, ma potrebbe essersi nella impossibilità di constatarlo sia perchè forse troppo tenue, sia perchè impedimenti sperimentali inevitabili non lo lasciano manifestare. Quindi si può concludere che quasi certamente si è formato il suddetto composto.

Dall'insieme dei punti di discontinuità osservati sulle curve delle singole masse fuse, il diagramma risulta costituito nel modo seguente:

a) Campo d'esistenza della fase liquida;
b) » d'equilibrio tra $SrSO_4$ solido e fase liquida;
c) » d'esistenza delle soluzioni solide *c*;
d) » d'equilibrio delle soluzioni solide *c* e α–Na_2SO_4-$SrSO_4$;
e) » d'esistenza di β–Na_2SO_4-$SrSO_4$;
f) » d'equilibrio tra soluzione solida *c* e β-Na_2SO_4-$SrSO_4$.

Sistema $SrSO_4$-K_2SO_4.

I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella II e fig. 2.

(1) G. Calcagni e G. Mancini, Rend. R. Acc. Lincei, scienze fis. e mat. voi. XIX, serie 5, pag. 422.
(2) A. S. Ginsberg, Zeit. f. Anorg. Ch., *61*, 122.

TABELLA II.

K_2SO_4 % in peso	$SrSO_4$ % in peso	Mol. % K_2SO_4	Mol. % $SrSO_4$	Temper. iniziale di cristallizzazione	Temp. eutettica	Temp. di decomposizione delle soluzioni solide	Temp. di formazione e di $SrSO_4K_2SO_4$	Temp. di trasformaz.
100	0	100	0	1066°	—	—	—	590
97	3	97,16	2,84	1074	—	—	—	570
95	5	95 25	4,75	1078	—	—	—	555
93	7	93,33	6,67	1074	—	—	—	555
90	10	90,46	9,54	1068	—	642	—	565
85	15	85,66	14,34	1060	—	725	—	565
80	20	80,82	19,18	1047	—	825	—	565
75	25	75,97	24,03	1035	970	—	770	565
73	27	74,01	25,99	1025	970	—	755	565
70	30	71,09	28,91	1013	970	—	770	565
68	32	69,12	30,88	1000	970	—	—	570
65	35	66,18	33,82	990	970	—	775	—
62	38	63,22	36,78	973	970		—	565
60	40	61,25	38,75	—	970	—	775	565
58	42	59,27	40,73	986	970	—	750	568
55	45	56,29	43,71	1030	970	—	775	565
52	48	53,30	46,70	1045	975	—	780	570
50	50	51,30	48,70	1070	970	—	770	565
45	55	46,29	53,71	1110	965	—	770	570
40	60	41,26	58,74	1145	960	—	775	565
35	65	36,20	63,80	1160	970	—	775	575
30	70	31,12	68,88	1180	975	—	780	570
25	75	26,00	74,00	1185	—	—	785	565
20	80	20,85	79,15	1193	—	—	780	565
15	85	15,68	84,32	pastoso a 1300°			—	—
0	100	0	100	(1220)	—	—	—	—

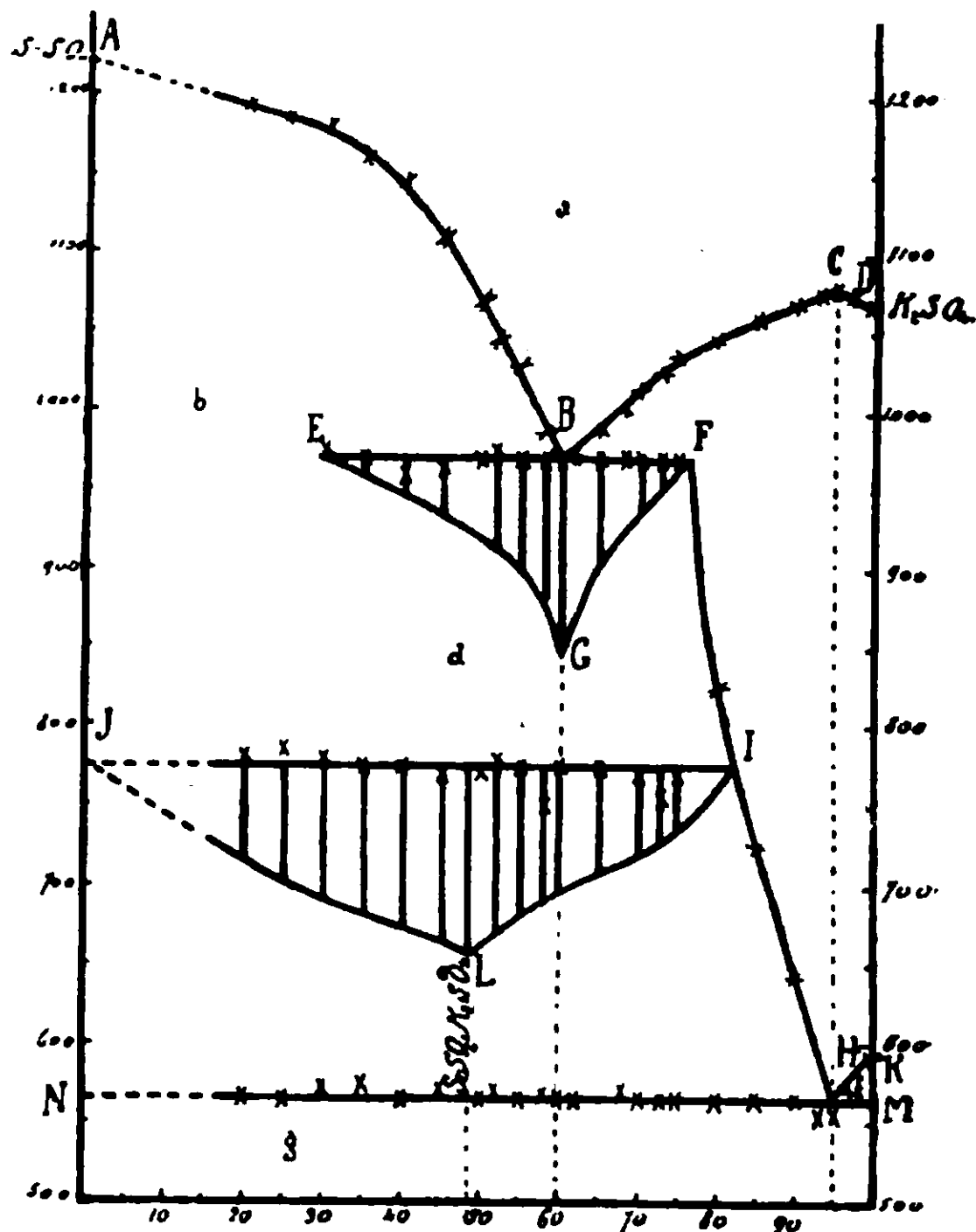



FIG. 2.

In questo sistema si riscontra lo stesso fenomeno trovato in quello $BaSO_4 - K_2SO_4$; cioè nel campo dei cristalli misti ricchi in K_2SO_4 si trova un massimo, che non corrisponde ad un composto, alla stessa concentrazione 95 % K_2SO_4 e 5 % $SrSO_4$. Per esso valgono le stesse considerazioni fatte nel lavoro precedente.

I dati sperimentali ottenuti in questo sistema sono un po' più complessi di quelli dei precedenti da me esaminati, e la spiegazione datane credo sia esauriente e sicura. Le due componenti formano cristalli misti con una lacuna che si estende dal 30 % fino al 75 % circa di K_2SO_4. Da una parte però si son potuti precisare i limiti del campo di esistenza delle soluzioni solide; dall'altra mi è stato impossibile per la decomposizione di $SrSO_4$ che ha impedito l'esame di quei miscugli. L'eutettico si trova a 60 % K_2SO_4 ed esso non solo è stabilito dal minimo di temperatura, 970°, sulla curva di fusione, ma anche dalla massima durata della fermata in questo punto. Che l'eutettico si arresti da una parte a circa 30 % K_2SO_4 risulta molto chiaramente non solo dal fatto che manca una fermata corrispondente

nei due ultimi miscugli possibili, ma anche dalla considerazione delle durate degli arresti a questa temperatura; la fermata si fa sempre più tenue e sulla curva di raffreddamento del miscuglio con 30 % K_2SO_4, essa è appena sensibile. L'altro estremo F è stabilito sia dalle precedenti considerazioni, sia dalla curva FIIIK lungo la quale le soluzioni solide si decompongono.

Al di sotto del punto eutettico a partire dall' 80 % circa K_2SO_4 si trovano sulle curve di raffreddamento effetti termici molto notevoli, quasi tutti oscillanti intorno alla temperatura 757°, in base ai quali è stato possibile trovare la linea IJ. Il prodursi di questo fenomeno si spiega ammettendo che a questa temperatura si formi il sale doppio $SrSO_4 . K_2SO_4$. Questa ipotesi è confermata da considerazioni di ordine diverso. Anzitutto questo composto è stato preparato da H. Rose ed M. Barre (loc. cit.) come abbiamo veduto; inoltre appartiene ad un tipo di solfati doppî possibili tra quelli alcalini e alcalino-terrosi, trovati in natura e artificialmente preparati; per es. la Glauberite $Na_2SO_4 . CaSO_4$, l'Astracanite $Na_2SO_4 . MgSO_4 . 4H_2O$, la Löweite $Na_2SO_4 . MgSO_4 . 2{,}5H_2O$, la Kaliblödite $K_2SO_4 . MgSO_4 . 4H_2O$, l'Astracanite anidra ottenuta da A. G. Ginsberg (loc. cit.). In secondo luogo conduce a questa ipotesi la considerazione della variazione delle durate degli arresti a questa temperatura, in base alle quali sono state costruite le curve JL e IL, il cui incontro avviene a circa 48 % K_2SO_4; le concentrazioni corrispondenti al sale $SrSO_4 . K_2SO_4$ sono 48,7 % K_2SO_4 e 51,3 % $SrSO_4$; quindi questo miscuglio è quello che deve presentare la massima fermata, poichè dà luogo alla massima quantità possibile del sale doppio.

La considerazione delle durate degli arresti ci conduce anche ad un'altra conclusione, che la linea JI si estende dalla curva di decomposizione dei cristalli misti più ricchi in K_2SO_4 fino a $SrSO_4$ puro; quindi il campo di esistenza di cristalli misti più ricchi in $SrSO_4$ non arriva alla temperatura di formazione del suddetto sale doppio.

Dall'insieme dei punti di discontinuità osservati sulle curve di raffreddamento il diagramma risulta così costituito:

a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
b) Campo d'esistenza delle soluzioni solide *b*;
c) Campo d'esistenza delle soluzioni solide *c*;
d) Campo d'equilibrio tra le soluzioni solide *b* e *c*;

e) Campo d'equilibrio tra le soluzioni solide *c* e il composto determinato $K_2SO_4 . SrSO_4$;

f) Campo d'equilibrio tra le soluzioni solide *c* e β-K_2SO_4—$SrSO_4$;

g) Campo d'esistenza di β-K_2SO_4 — $SrSO_4$.

Concludendo nel sistema $SrSO_4$ — Na_2SO_4 si ha la formazione di un composto tipo vanthoffite: $SrSO_4 . 3Na_2SO_4$ che si dimostra come un massimo sulla curva di fusione nel campo di cristalli misti; nel sistema $SrSO_4 . K_2SO_4$ vi è formazione del composto $SrSO_4 . K_2SO_4$ tipo glauberite che si dimostra quale prodotto di una reazione che si svolge allo stato solido con notevolissimo effetto termico.

Roma — Laboratorio chimico della Società.

Solfati anidri.

Nota IV di G. CALCAGNI e D. MAROTTA.

Allo scopo di rendere più completo lo studio della formazione dei solfati doppi anidri tra i solfati alcalini e quelli alcalino-terrosi, e quindi poter trarre conclusioni più ampie, si è pensato di vedere se anche il solfato di litio con quello di bario e di stronzio avesse dato luogo a sali doppi. Queste esperienze esponiamo nel presente lavoro; esse si sono svolte nelle identiche condizioni dei precedenti.

Li_2SO_4 cristallizza, secondo Wyrouboff, dalla massa fusa in una modificazione cubica, che si trasforma in una monoclina (pseudo-ottaedrica) abbassando la temperatura; quindi non è isomorfo con i solfati di calcio, stronzio e bario, nè con quelli di sodio, potassio, rubidio e cesio, i quali sono tutti rombici bipiramidali.

Il punto di fusione del solfato di litio, da noi trovato, è 856°, e quello di trasformazione è 585°; Th. Carnelley (1) ha trovato successivamente 822° e 818° punto di fusione; W. Ramsay ed Eumorfopoulos (2) 853°; K. Hüttner e G. Tammann (3), punto di fusione 859° e punto di trasiormazione 575°. Anche noi abbiamo constatato che la durata dell'arresto nel punto di trasformazione è circa cinque volte quella che si ha per il punto di fusione.

Come pei solfati di sodio e di potassio, nè anche per quello di litio si è potuto andare oltre il 25-30 % di solfato alcalino, per la

(1) J. Chem. Soc., *29*, 489 (1876).
(2) Phil. Mag., *41*, 360 (1896).
(3) Zeit f. anorg. Ch., *43*, 210 (1905).

decomposizione dei solfati alcalino-terrosi, per i quali però si è dedotta all'incirca la stessa temperatura di fusione per estrapolazione degli ultimi punti.

I diagrammi sono molto semplici, poichè non si forma alcun composto, e sono di un tipo già teoricamente discusso.

Sistema $SrSO_4$ — Li_2SO_4

I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella I e nella fig. 1.

TABELLA I.

Li_2SO_4 % in peso	$SrSO_4$ % in peso	Mol. % Li_2SO_4	Mol. % $SrSO_4$	Temper. inizialo di cristallizzazione	Temp. eutettica	Lungh. della fermata eutettica in mm.	Tomp. di trasformaz.	Lungh. della fermata d trasform. iu mm.
100	0	100	0	856°	—	—	585°	40
97	3	98,19	1,81	841	—	—	585	—
95	5	96,95	3,05	831	731°	5	585	37
93	7	95,69	4,31	816	736	7	585	—
90	10	93,77	6,23	811	746	—	585	36
85	15	90,45	9,55	791	751	15	582	35
80	20	86,98	13,02	766	746	20	587	34
78	22	85,55	14,45	753	741	22	585	32
75	25	83,37	16,63	—	746	24	587	30
70	30	79,59	20,41	816	746	—	585	28
65	35	75,63	24,37	881	747	22	585	—
60	40	71,49	28,51	925	751	20	585	25
55	45	67,13	32,87	961	746	18	585	—
50	50	62,55	37,45	994	746	17	587	—
45	55	57,75	42,25	1036	746	—	585	—
40	60	52,69	47,31	1081	751	12	582	16
35	65	47,36	52,64	1116	736	—	582	—
30	70	41,73	58,27	1131	731	—	582	—
25	75	35,78	64,22	1136	736	—	577	—
0	100	0	100	(1225)	--	—	—	—

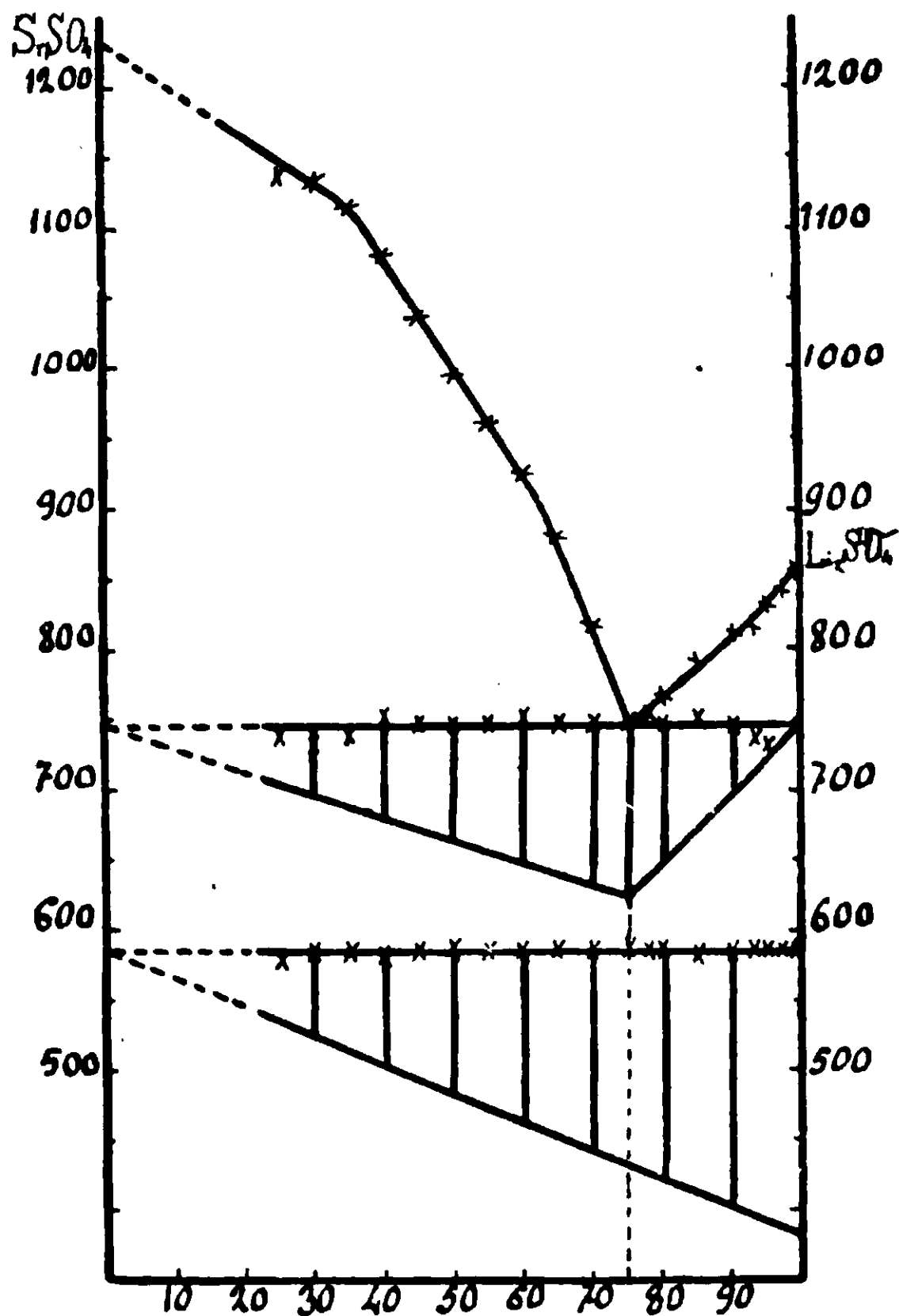



Fig. 1.

Il punto di fusione del solfato di litio si abbassa successivamente ed in modo regolare, col progressivo aumento della concentrazione del solfato di stronzio, fino alla temperatura dell'eutettico 746°. Questo punto corrisponde senza alcun dubbio alle concentrazioni 75 °/₀ Li_2SO_4 e 25 °/₀ $BaSO_4$, sia perchè questo miscuglio presenta la massima durata di arresto a questa temperatura, senza altro effetto termico a temperatura più elevata, sia perchè in esso si tagliano i due rami discendenti della curva di fusione.

Oltre questa concentrazione la curva sale senz'altra discontinuità: rapidamente, fino al punto di fusione di $SrSO_4$ col crescere del contenuto di quest'ultimo.

Tutte le singole curve di raffreddamento, tranne il miscuglio eutettico, presentano tre punti di fermata: il primo corrispondente alla cristallizzazione iniziale, il secondo all'eutettico, il terzo alla trasformazione, che si presenta in tutte quasi alla stessa temperatura.

Quindi in questo sistema non vi è formazione di alcun composto. La durata delle fermate eutettiche e di trasformazione è funzione lineare della concentrazione così che è stato possibile di tirare linee rette dai massimi ai minimi. In realtà questa regolarità non si è rigorosamente osservata in tutti i miscugli: ma l'anomalia si spiega, quando si pensi come difficilmente si svolgano nelle masse solide quegli stessi fenomeni che, al contrario, si manifestano con grande facilità nei liquidi.

Sistema $BaSO_4$ — Li_2SO_4

I risultati sono raccolti nella tabella II e nella fig. 2.

TABELLA II.

Li_2SO_4 % in peso	$BaSO_4$ % in peso	Mol. % Li_2SO_4	Mol. % $BaSO_4$	Temperatura iniziale di cristalliz.	Temperatura eutettica	Lunghezza delle ferm. eutettiche in mm.	Temperatura di trasformazione	Lunghezza delle fermate di trasform. in mm.
100	0	100	0	856°	—	—	585°	40
98	2	99,06	0,94	846	760°	—	—	—
95	5	97,58	2,42	826	760	6	585	38
90	10	95,05	4,95	801	765	12	585	—
85	15	92,33	7,67	781	760	16	585	—
82	18	90,63	9,37	—	760	23	582	—
80	20	89,47	10,53	771	755	—	582	33
78	22	88,28	11,72	791	755	22	582	—
75	25	86,43	13,57	821	770	—	582	32
70	30	83,21	16,79	861	765	19	585	28
65	35	79,77	20,23	906	760	—	584	27
60	40	76,11	23,89	938	760	16	582	25
55	45	72,19	27,81	987	760	16	582	—
50	50	67,99	32,01	1033	765	—	582	21
45	55	63,46	36,54	1071	760	13	577	18
40	60	58,60	41,40	1111	750	12	582	—
35	65	53,35	46,65	1141	755	11	578	—
30	70	47,65	52,35	(1136)	750	—	579	—
25	75	41,45	58,55	(1141)	755	—	577	—
0	100	0	100	(1350)	—	—	—	—

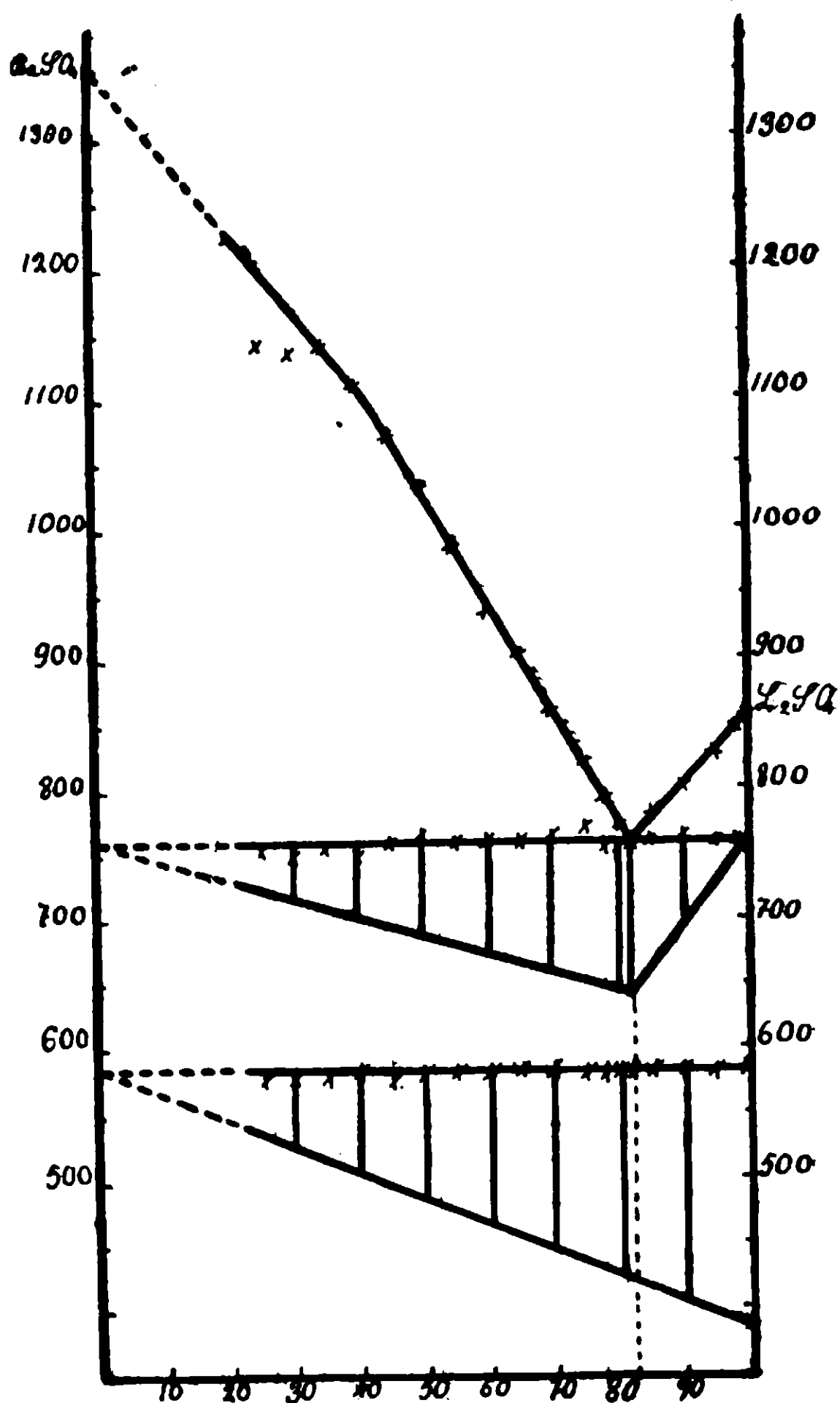



Fig. 2.

Il diagramma è perfettamente identico a quello della fig. 1; soltanto il punto eutettico è indiscutibilmente alla concentrazione 82 % Li_2SO_4 e 18 % $BaSO_4$, e alla temperatura di 760°.

Anche in questo sistema la durata delle fermate eutettiche e di trasformazione non è in tutti i miscugli funzione lineare della concentrazione; ma lo è in buona parte di essi.

Quindi concludiamo che Li_2SO_4 non dà luogo ad alcun composto, nè con $BaSO_4$, nè con $SrSO_4$. Del resto, possiamo affermare che finora non si conosce nessun solfato doppio o triplo, anidro o idrato, in cui entri come componente Li_2SO_4. Il comportamento di questo

composto è ben diverso da quello degli altri metalli dello stesso gruppo.

Per poter avere un quadro completo sui campi d'esistenza di tutti i solfati doppi anidri possibili tra i solfati alcalini e quelli alcalino-terrosi, nel diagramma concentrazione-temperatura, nelle condizioni in cui si volge l'analisi termica, sarebbe stato necessario descrivere anche i diagrammi con i solfati di rubidio e di cesio; ma circostanze di diversa natura lo hanno impedito a noi.

I lavori finora compiuti su questo argomento sono tutti molto recenti. Una prima Nota di uno di noi è apparsa nel 1910 [1] nella quale si è descritto il diagramma $CaSO_4 - Na_2SO$, da cui si è dedotta sicuramente la formazione di un composto $CaSO_4 . 3Na_2SO_4$. In seguito è venuto fuori un lavoro di Hans Müller [2] in cui l'autore esamina i diversi diagrammi tra $CaSO_4$ e i solfati di Li . Na , K , Rb e Cs; egli arriva alla conclusione che i solfati di potassio, di rubido e di cesio formano il sale doppio $2CaSO_4 . M'_2SO_4$, il solfato di litio nessun composto, e quello di sodio il sale doppio $CaSO_4 . 4Na_2SO_4$. Per questa discordanza di risultati nell'ultimo sistema, qui facciamo notare soltanto che solfati doppi di questo tipo non esistono in natura nè sono stati mai artificialmente preparati, mentre quello del tipo dato da uno di noi si trova in natura e frequentemente si è preparato nelle condizioni in cui si svolge l'analisi termica. Inoltre abbiamo dato altre ragioni per sostenere l'esistenza di quest'ultimo; ma qui le omettiamo, e per esse rimandiamo al lavoro su citato.

Recentemente sono state pubblicate, sempre da uno di noi, due Note in cui sono stati studiati rispettivamente i diagrammi $BaSO_4 - Na_2SO_4$, $BaSO_4 - K_2SO_4$, $SrSO_4 - Na_2SO_4$, $SrSO_4 - K_2SO_4$ [3]; in fine vi sono i risultati del presente lavoro. Le conclusioni in essi contenute sono le seguenti: $BaSO_4$ non forma alcun composto con i solfati di Li, Na, K; $SrSO_4$ con Li_2SO_4 non forma alcun composto; con

(1) Rend. Acc. Linc. scienze fis. e mat., vol. XIX, serie 5., 422.
(2) N. Jahr. f. Min. Geol. un Pal., vol. XXX, pag. 1.
(3) Rend. Acc. Lincei, scienze fis. e mat., voi. XXI, serie 5., 1° sem. 1912, pag. 483 e 2° sem. 1912, pag. 71.

Na_2SO_4 ne forma uno di tipo noto (vanthoffite) $SrSO_4 . 3Na_2SO_4$, simile a quello che formano $CaSO_4$ e $MgSO_4$; con K_2SO_4 forma un composto che si decompone al di sopra di 775°, anch'esso di tipo noto (glauberite), $SrSO_4 . K_2SO_4$, dato anche dai suddetti solfati di calcio e di magnesio.

Dunque i tipi di solfati doppi anidri che si sono ottenuti tra quelli dei metalli alcalino-terrosi e quelli dei metalli alcalini, nelle nostre condizioni sperimentali, sono: $M^{\cdot\cdot}SO_4 . 3M'_2SO_4$, $M^{\cdot\cdot}SO_4 . M'_2SO_4$, $2M^{\cdot\cdot}SO_4 . M'_2SO_4$, cioè proprio esclusivamente quei tipi che si trovano in natura. Dato il limitato numero di solfati doppi che nei sistemi su accennati si sono trovati, non è possibile di stabilire alcuna regolarità, sia rispetto ai metalli alcalini, sia rispetto agli alcalino-terrosi. Quello che qui deve notarsi è che questi sali doppi non si formano soltanto per deposizione dalle rispettive soluzioni, ma anche per fusione dei miscugli di sali semplici; anzi, per alcuni non è necessario che si raggiunga la fusione, basta che essi siano a contatto ad una temperatura elevata, la quale può essere anche di molto inferiore a quella di fusione.

Dal punto di vista geologico, quest'altra condizione di formazione ha certamente un notevole interesse.

Roma — Laboratorio chimico della Sanità.

Solfati anidri.

Nota V di G. CALCAGNI e D. MAROTTA.

Già da molto tempo è noto che il solfato di piombo forma con i solfati di potassio e ammonio i sali doppi: $K_2SO_4.PbSO_4$ e $(NH_4)_2SO_4.PbSO_4$.

Il sale d'ammonio fu preparato per la prima volta da F. Wöhler e Litton [1] precipitando una soluzione di acetato di piombo con acido solforico in eccesso e neutralizzando con ammoniaca fino a che si otteneva una soluzione limpida per riscaldamento. Gli stessi autori ne stabilirono anche alcune proprietà e la composizione: si decompone con l'acqua; riscaldato direttamente sulla fiamma, si sublima

[1] Ann. der Ch., *43*, 126 (1842).

$(NH_4)_2SO_4$, restando il solfato di piombo. In seguito A. Ditte (1) l'ottenne sciogliendo $PbSO_4$ in soluzione di NH_3 o di NH_4Cl; M. Barre (2) infine ne studiò il campo di esistenza e la sua stabilità in presenza di $(NH_4)_2SO_4$ tra le temperature di 0° e 100°.

Il sale di potassio $K_2SO_4 - PbSO_4$ fu ottenuto per la prima volta da M. Becquerel (3) e poi da A. Ditte (loc. cit.) bollendo $PbSO_4$ o trattando separatamente con $PbSO_4$ le soluzioni di KCl e $KClO_3$. Anche di questo sale M. Barre (loc. cit.) studiò il campo di esistenza e la stabilità tra 0° e 100°.

È da notarsi che A. Ditte e successivamente M. Barre, ciascuno nelle proprie condizioni sperimentali, non sono riusciti ad ottenere con Na_2SO_4 nè un corrispondente solfato doppio, nè un altro di tipo diverso.

Noi abbiamo voluto vedere come si comportassero reciprocamente, nelle condizioni in cui si svolge l'analisi termica, i solfati alcalini di Li, Na e K con $PbSO_4$.

Il solfato di piombo, come è noto, si trova in natura cristallizzato (anglesite) in cristalli rombici isomorfo con la spato pesante, con la celestina, con l'aragonite e con Na_2SO_4 e K_2SO_4, ma non con Li_2SO_4; però si può anche trovare cristallizzato nel sistema monoclino (sardinian).

Il punto di fusione del solfato di piombo fu trovato da W. Ramsay ed Eumorfopoulos (4) a 937°. R. Schenck e W. Rassback (5), nella descrizione del sistema $PbSO_4 - PbO$ dicono di non aver osservato fusione di $PbSO_4$ fino a circa 1000°, ma soltanto un rammollimento della massa (sintern) a 950° con un punto di fermata, il quale non subiva abbassamenti per aggiunta di PbO, anzi si manifestava più netto fino al 40 % di ossido. Quindi il punto di fusione dato da Ramsay ed Eumorfopoulos deve essere stato scambiato con quest'ultimo, e la differenza di temperatura si deve probabilmente ad una parziale decomposizione della massa. Secondo Schenk e Rassbach, il punto di fusione di $PbSO_4$ dovrebbe stare invece ai di sopra di 1100°; essi hanno notato inoltre un punto di trasformazione enantiotropica.

(1) Ann. Chim. et Phys. (5), *14*, 190 (1878).
(2) Compt. Rend. d. l'Acad. des sciences, *149*, 292.
(3) Compt Rend. d. l'Acad. des sciences, *63*, 1 (1866).
(4) Ber. d. ch. Gesel.. *41*. 2919. 1908.
(5) Phil. Mag. *41*. 360.

a 850°, che hanno ritrovato anche nelle masse fuse più ricche in piombo.

Bousingault d'altra parte [1] dice che $PbSO_4$ al rosso-scuro perde tutto l' SO_3.

Noi invece crediamo di poter sicuramente affermare che il punto di fusione di $PbSO_4$ si trova a 1000-1010° pel fatto che nei tre diagrammi qui descritti, per estrapolazione di due o più punti, appartenenti a miscugli, che per il loro basso punto di fusione non avevano sicuramente subito alcuna alterazione nella composizione, si è condotti a questa temperatura. Inoltre abbiamo descritto curve di riscaldamento e di raffreddamento del $PbSO_4$ puro, e abbiamo osservato un effetto termico notevolissimo, sia riscaldando sia raffreddando a circa 850°, corrispondente alla trasformazione su accennata allo stato solido, a 950° circa un rammollimento (sintern) della massa, che assumeva un vero stato ceroso; infine a 1000-1010° una fusione con immediata e rapida decomposizione. Sulle curve descritte, certamente, non si poteva osservare a 1000-1010° una fermata corrispondente alla fusione anzidetta per la decomposizione immediata e poi perchè la pinza era nell'interno della massa, mentre sono gli strati esterni quelli che subiscono primi gli effetti del calore; quindi non vi era il tempo sufficiente per la manifestazione del fenomeno.

Il punto di fermata a 950° non l'abbiamo sempre ritrovato nei miscugli, perchè oltrepassavano questa temperatura solo in quelli per i quali era indispensabile per la determinazione del primo punto di separazione di sostanza solida; negli altri, e tra questi vi sono specialmente i più ricchi in $PbSO_4$, abbiamo cercato di raggiungere solo la temperatura alla quale si otteneva una massa liquida omogenea e trasparente, appunto per evitare un'eventuale decomposizione. Al contrario, in tutti e tre i sistemi ci è stato facile di ritrovare nelle singole masse il punto di trasformazione a 850° fino ad una discreta concentrazione di solfato alcalino.

La misura della temperatura si faceva con una pinza Pt/Pt + Rh e con un comune pirometro Siemers e Halske; la lettura si faceva ogni 30″. In queste condizioni, non avendo potuto adoperare il pirometro registratore come nei precedenti lavori, non ci è stato facile di stabilire gli effetti termici corrispondenti alla decomposizione delle

[1] Ann. der Chim. phys. (4), *12*, 426, 1867).

soluzioni solide: anzi, per qualche miscuglio che l'avrebbe dovuto presentare nelle vicinanze della trasformazione del solfato alcalino, ci è stato impossibile.

Nella fusione dei miscugli, per essere sicuri che non si verificasse decomposizione di $PbSO_4$, si ricorse all'espediente di fondere prima ii solfato alcalino e di aggiungervi poi il solfato di piombo agitando continuamente; se così facendo non si otteneva subito un liquido limpido, si riscaldava accuratamente e lentamente. Solo a questo modo è stato possibile l'esame di quei miscugli il cui punto di fusione è al di sopra di 1000°, ed è stato possibile di arrivare fino alla concentrazione 20 % di solfato alcalino.

Sistema $Li_2SO_4 - PbSO_4$.

I risultati sono raccolti nella tabella I e nel diagramma fig. 1.

TABELLA I.

Li_2SO_4 % in peso	$PbSO_4$ % in peso	Mol. % di Li_2SO_4	Mol. % di $PbSO_4$	Temperatura iniziale di cristallizzazione	Temperatura eutettica	Lunghezza della fermata eutettica in mm.	Temperatura di trasformazione di Li_2SO_4	Lunghezza della fermata di trasformazione in mm.	Temperatura di trasformazione di $PbSO_4$
100	0	100	0	856°	—	—	585°	18	—
95	5	98,12	1,88	841	638°	2	585	17	—
90	10	96,12	3,88	816	638	3	585	15	—
85	15	93,98	6,02	786	638	4	585	—	841°
80	20	91,67	8,33	759	638	5	585	14	—
75	25	89,20	10,80	729	638	7	585	12	861
70	30	86,26	13,74	706	638	—	585	—	836
65	35	83,64	16,36	676	638	—	585	—	856
60	40	80,50	19,50	656	638	11	585	10	861
58	42	79,17	20,83	649	638	12	585	—	856
55	45	77,05	22,95	646	638	13	585	9	—
53	47	75,64	21,34	—	638	14	575	9	856
50	50	73,35	26,65	659	638	—	585	—	841
45	55	68,75	31,25	696	643	8	580	—	—
40	60	64,78	35,22	726	638	7	585	—	856
35	65	59,72	40,28	766	638	6	585	—	836
30	70	54,12	45,88	799	648 ?	—	585	—	836
25	75	47,85	52,15	826	638	5	585	5	—
20	80	40,77	59,23	841	638	—	585	4	—
0	100	0	100	(1005)	—	—	—	—	856

FIG. 1.

Il solfato di litio si comporta con il solfato di piombo come con quelli alcalino-terrosi; esso non forma nessun composto. Il suo punto di fusione si abbassa successivamente in modo molto regolare per aggiunta del $PbSO_4$ fino al punto eutettico corrispondente alle concentrazioni 53 % Li_2SO_4 e 47 % $PbSO_4$ e alla temperatura di 638°. Da questo punto la temperatura di fusione dei miscugli successivi si innalza regolarmente fino alla temperatura di fusione di $PbSO_4$. La curva di fusione quindi risulta dei due rami AB e BC quasi rettilinei. Il punto eutettico comparisce quasi costantemente alla stessa temperatura, e si ritrova in tutti i miscugli possibili; lo stesso avviene pel notevolissimo effetto termico nel punto di trasformazione di Li_2SO_4, la cui fermata si fa continuamente più breve da Li_2SO_4 puro a $PbSO_4$. Il punto di trasformazione del solfato di piombo comparisce quasi sempre alla temperatura di 856° e quasi in tutti i miscugli.

Il diagramma quindi risulta delle seguenti parti:

a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;

b) » d'equilibrio tra $PbSO_4$ primario e la fase liquida;

c) » » » Li_2SO_4 » » »

d) » d'esistenza della fase solida;

e) » » di β-Li_2SO_4 — $PbSO_4$.

Sistema Na_2SO_4-$PbSO_4$.

I risultati sono raccolti nella tabella II e nel diagramma fig. 2.

TABELLA II.

Na_2SO_4 % in peso	$PbSO_4$ % in peso	Mol. % di Na_2SO_4	Mol. % di $PbSO_4$	Temperatura iniziale di cristallizzazione	Temperatura eutettica	Temper. di decomposiz. delle soluz. solide	Temperatura di trasformazione di Na_2SO_4	Temperatura di trasformazione di $PbSO_4$
100	.0	100	0	887°	—	—	235°	—
97	3	98,57	1,13	892	—	—	225	—
95	5	97,59	2,41	895	—	325°	225	—
93	7	96,59	3,41	900	—	365	225	—
90	10	95,05	4,95	905	—	435	225	—
87	13	93,45	6,55	907	—	—	225	—
85	15	92,36	7,64	905	—	505	225	—
80	20	89,50	10,50	900	--	565	225	—
75	25	86,47	13,53	897	—	620	225	—
70	30	83,26	16,74	890	—	675	225	851°
65	35	79,83	20,17	878	735°	—	225	—
60	40	76,17	23,83	870	730	—	225	856
58	42	74,64	25,36	862	730	—	225	—
52	48	69,78	30,22	845	—	—	225	—
50	50	68,06	31,94	810	750	—	225	846
48	52	66,29	33,71	825	750	—	225	—
45	55	63,02	31,98	805	735	—	225	351
40	60	58,69	41,31	778	735	—	225	846
37	63	55,59	44,41	755	—	—	225	846
35	65	53,43	46,57	—	735	—	225	846
32	68	50,08	49,92	757	735	—	225	851
30	70	47,73	52,27	770	735	—	225	—
25	75	41,54	58,46	810	735	—	225	846
20	80	34,76	65,24	845	735	—	225	846
0	100	—	100	(1000)	—	—	—	856

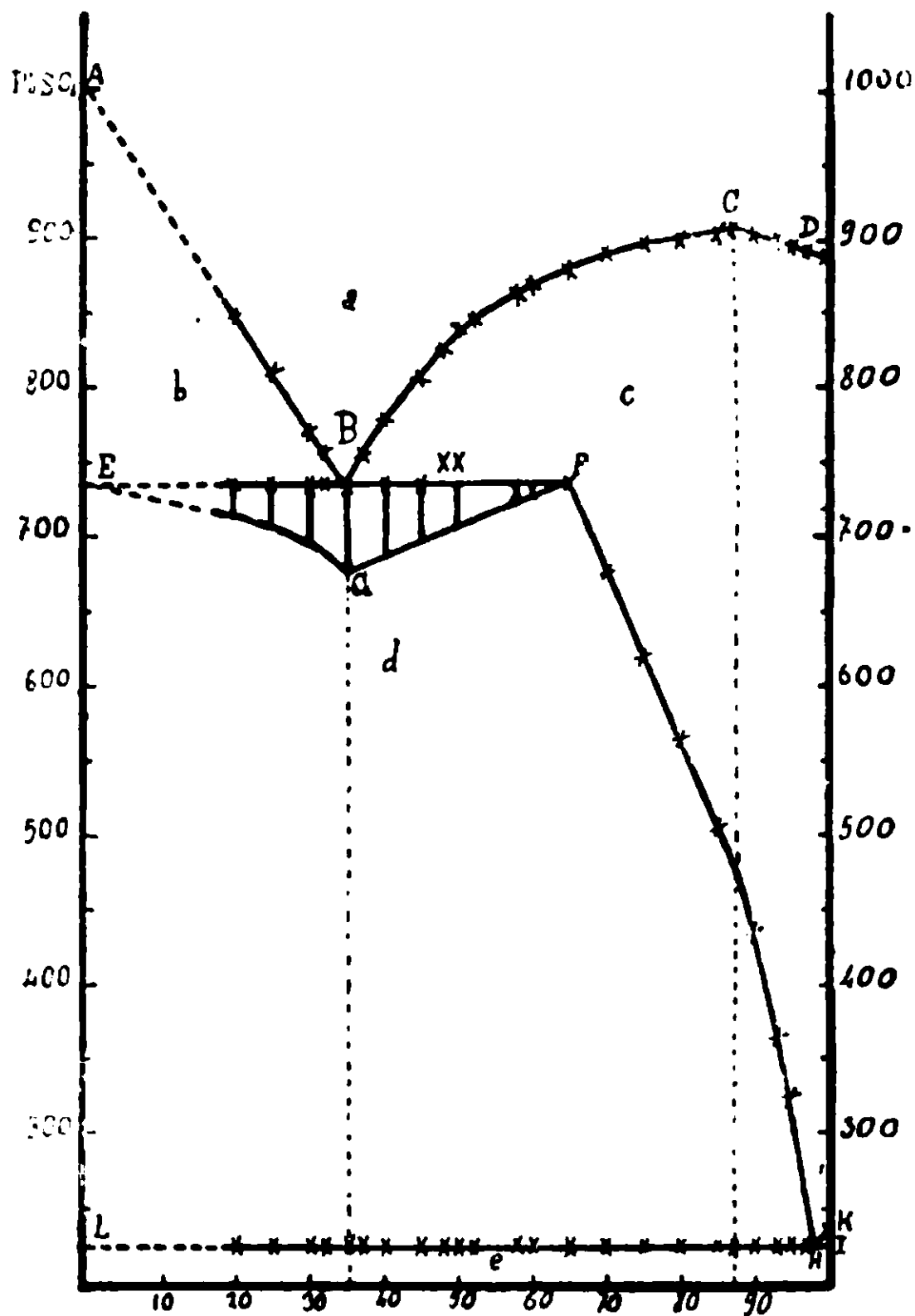



Fig. 2.

Questo diagramma ha una certa somiglianza con quello Na_2SO_4-$BaSO_4$. Vi è formazione di cristalli misti fino alla concentrazione 65 % Na_2SO_4, oltre questo punto si presenta alla temperatura di 735° un eutettico che va fino al $PbSO_4$ puro; questo si èd edotto dalla considerazione delle durate delle fermate. La composizione dell'eutettico è 35 % Na_2SO_4 e 65 % $PbSO_4$. Da questo punto parte il rame rettilineo AB della curva di fusione che taglia l'asse delle temperature a 1000°; quindi questo sarebbe il punto di fusione di $PbSO_4$; nel precedente diagramma abbiamo trovato 1005°.

Nel campo dei cristalli misti ritroviamo qua un'altra volta un massimo non corrispondente a composto alle concentrazioni in peso 87 % Na_2SO_4 e 13 % $PbSO_4$; esso avrebbe la composizione in molecole 14 Na_2SO_4 . $PbSO_4$, tipo che non si è mai riscontrato. Per esso valgono le considerazioni esposte nella Nota II [1].

[1] Rendic. Accad. Lincei, Classe scienze fis. e mat., vol. XXI, 438.

Questo è stato uno dei sistemi più noiosi, non solo per le tenuità degli effetti termici sia nei punti di trasformazione dei due solfati, sia nei punti di decomposizione delle soluzioni solide, ma anche perchè molto difficilmente si ottenevano curve regolari.

Lo stesso diagramma ha descritto Le Chatelier [1]: ma esso differisce notevolmente dal nostro perchè presenta una piccola convessità simile ad un massimo appena sensibile, alla concentrazione di circa 50 °/₀ equivalenti di soltato di piombo, che secondo l'autore corrisponderebbe al composto $Na_2SO_4 . PbSO_4$. Questo terzo ramo della curva di fusione noi non abbiamo punto riscontrato nel nostro caso. Ciò che si deve notare nel diagramma di Le Chatelier è che la temperatura di fusione di $PbSO_4$ è circa 1030°; essa non è indicata in nessuna tabella, ma si è dedotta dal disegno. Manca, come al solito, una descrizione dettagliata del sistema.

Il nostro diagramma quindi risulterebbe così costituito:

a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;

b) » d'equilibrio tra $PbSO_4$ primario e fase liquida;

c) » d'esistenza delle soluzioni solide *c*;

d) » d'equilibrio tra soluzioni solide *c* α-Na_2SO_4–$PbSO_4$ solido;

e) Campo d'esistenza di β-Na_2SO_4-$PbSO_4$;

f) » d'equilibrio tra soluzioni solide *c* e β-$Na_2SO_4 . PbSO_4$.

Sistema K_2SO_4-$PbSO_4$.

I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella III e nel diagramma fig. 3. Questo diagramma ha una grande somiglianza con quello K_2SO_4-$SrSO_4$, ne differisce solo per la mancanza del massimo nel campo dei cristalli misti.

(1) Ann. des Mines, serie 9., tom 11. 209, 1897.

Tabella III.

K_2SO_4 % in peso	$PbSO_4$ % in peso	Mol. % di K_2SO_4	Mol. % di $PbSO_4$	Temperatura iniziale di cristallizzazione	Temperatura eutettica	Temperatura di formazione di $K_2SO_4 . PbSO_4$	Temper. di decomposizione delle soluzioni solide	Temperatura di trasformazione di K_2SO_4	Temperatura di trasformazione di $PbSO_4$
100	0	100	0	1066°	—	—	—	590°	—
95	5	97,06	2,94	1063	—	—	565°	550	—
90	10	93,99	6,01	1058	—	—	—	550	—
85	15	90,78	9,22	1046	—	—	560	550	—
80	20	87,43	12,57	1028	—	—	580	550	—
75	25	83,91	16,09	1013	—	—	600	550	—
70	30	80,21	19,79	1003	—	610°	670	560	—
65	35	76,34	23,66	981	—	615	760	540	—
60	40	72,28	27,72	956	791°	615	—	550	—
55	45	67,94	32,06	921	789	615	—	540	—
50	50	63,47	36,53	876	796	620	—	550	866°
45	55	58,68	41,32	836	796	620	—	—	—
40	60	53,67	46,33	—	796	615	—	550	856
36,52	63,48	50,00	50,00	831	796	620	—	560	—
35	65	48,34	51,66	856	796	620	—	550	856
30	70	42,68	57,32	906	—	615	—	550	-
25	75	36,62	63,38	933	801	620	—	540	856
20	80	30,29	69,71	919	—	625	—	550	840
0	100	0	100	(1010)	—	—	—	—	856

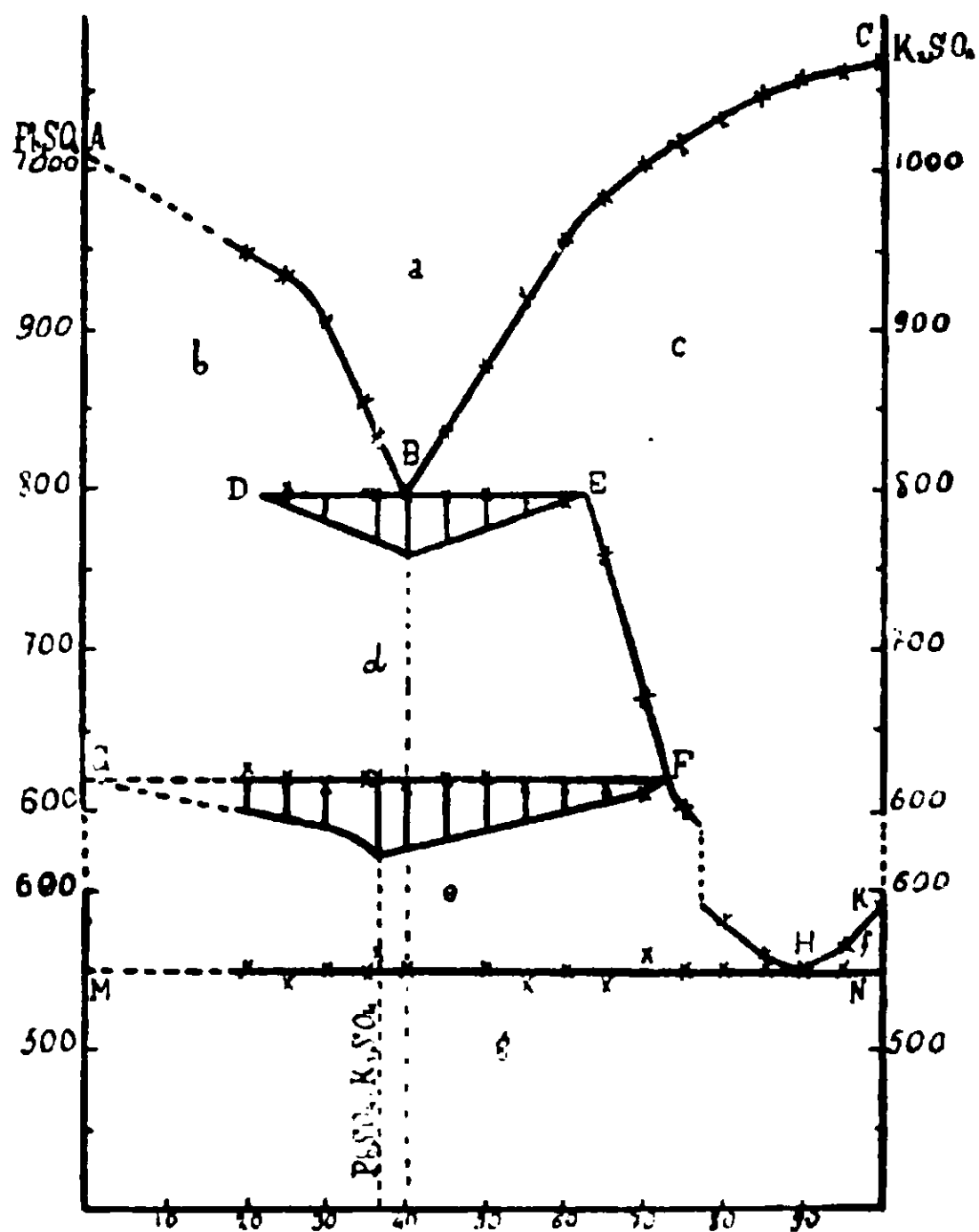



FIG. 3.

Anche in questo caso noi troviamo formazione di cristalli misti con una lacuna che si estende tra 22 % e 63 % circa di K_2SO_4. Questi limiti si sono potuti stabilire in modo preciso, non solo, perchè oltre di essi non si è osservata più nelle singole curve di raffreddamento la fermata alla temperatura di 796°, ma anche considerando le durate delle singole fermate. L'eutettico apparisce in un modo evidentissimo alle concentrazioni di 40 % K_2SO_4 e 60 % $PbSO_4$. Il campo dei cristalli misti più ricchi in K_2SO_4 si è potuto molto bene delimitare, poichè è stato possibile di costruire la curva EFHK lungo la quale le soluzioni solide si decompongono. Questo, però non si è potuto fare pel campo di cristalli misti più ricchi in $PbSO_4$ per la decomposizione di questo.

Al di sotto della temperatura eutettica, sulle curve di raffreddamento che vanno dal 73 % circa di K_2SO_4 fino al $PbSO_4$ puro, si trova un effetto termico alla temperatura di circa 620°, il quale ha condotto alla costruzione della curva FG. Come nel caso del solfato di Sr, noi spieghiamo questo effetto termico con la formazione di

un composto che al di sopra della temperatura, alla quale si manifesta, si decompone. L'espediente che ci conduce a stabilire quale composto si forma in questa reazione che si svolge allo stato solido, è la considerazione delle durate delle fermate dei singoli miscugli. Nel nostro caso il miscuglio che presenta la massima durata è quello corrispondente alle concentrazioni in peso 36,52 % K_2SO_4 e 63,48 % $PbSO_4$, da cui si deduce il composto $PbSO_4 . K_2SO_4$. Abbiamo già veduto nella Nota III (1) come questo tipo di solfato doppio fosse frequente in quelli che i solfati dei metalli alcalini formano con i solfati degli alcalino-terrosi. Inoltre in principio del presente lavoro noi abbiamo esposto come e da chi questo sale fosse stato preparato e, in seguito, più profondamente studiato. Quindi per tutte queste ragioni concludiamo per la non dubbia formazione del suddetto sale nelle condizioni sperimentali nostre.

Dalla considerazione delle durate delle fermate risulta inoltre che il campo di cristalli misti più ricchi in $PbSO_4$ non si estende fino a questa curva.

Il punto di fusione del solfato di piombo in questo diagramma è a 1010°.

Dall'insieme delle discontinuità delle curve di raffreddamento, il diagramma risulta così costituito:

a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
b) » » delle soluzioni solide *b*;
c) » » » » » *c*;
d) » d'equilibrio tra le soluzioni solide *b* e *c*;
e) » » » » » *c* e il composto determinato $K_2SO_4 . PbSO_4$;
f) Campo d'equilibrio tra le soluzioni solide *c* e β-K_2SO_4-$PbSO_4$;
g) » d'esistenza di β-K_2SO_4-$PbSO_4$.

Concludendo: il solfato di litio non forma nessun composto, come al solito, con $PbSO_4$; il solfato di sodio neanche forma alcun composto, la quale conclusione, unita con quella a cui erano arrivati A. Ditte e M. Barre ed esposta in principio di questo lavoro, fa dedurre che in nessuna condizione sperimentale finora tentata si è po-

(1) Rend. Acc. Lincei, Cl. sc. fis. e mat., vol. XXI, ser. 5, 2° sem., pag. 71

tuto ottenere un solfato doppio di sodio e piombo; il solfato di potassio forma un solo composto, $PbSO_4 . K_2SO_4$, quello stesso che si è ottenuto da soluzioni di sali di potassio con $PbSO_4$.

Roma — Laboratorio chimico della Sanità.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39.

Nr. 8 Fig. 1. × 85

Nr. 12 Fig. 2. × 85

Nr. 20 Fig. 3. × 85

Nr. 39 Fig. 4. × 85

N. 60 Fig. 5. × 85

Nr. 84 Fig. 6. × 85

INDICE DEGLI AUTORI

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Voi. XLII.

C

D

F

G

L

M

O

P

R

S

T

INDICE DELLE MATERIE

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Vol. XLII

A

D

E

F

G

H

I

L

M

N

T

U

V

Z